

В. В. Сараева

РАДИОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ в жидкой фазе







Издательство Московского университета

РАДИОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

В. В. Сараева

РАДИОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

(СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА)

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1986

УДК 541.15

Сараева В. В. Радиолиз углеводородов в жидкой фазе. Современное состояние вопроса.— М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. — 256 с.

В монографии рассматриваются вопросы воздействия ионизирующего излучения на углеводороды и углеводородные системы, поведение возникающих при действии излучения электронов, положительно заряженных частиц, молекул в возбужденных состояниях, радикалов. Изложены существующие в настоящее время теоретические представления о механизме радиолиза углеводородов. В качестве примеров разобрано радиационное поведение различных классов углеводородов. Рассмотрены радиационно-химические изменения в теплоносителях и возможности повышения радиационной устойчивости.

Для специалистов, работающих в области радиационной химии и радиационного материаловедения, а также аспирантов и студентов старших курсов химических факультетов университетов и других вузов.

*Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Московского университета*

Рецензенты:
докт. хим. наук, проф. А. В. Ванников;
докт. хим. наук, проф. Л. Т. Бугаенко



Валентина Викторовна Сараева

РАДИОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ
В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Зав. редакцией Н. М. Глазкова
Редакторы Л. И. Чиркова, Н. М. Горелик
Переплет художника Ю. Н. Егорова
Художественный редактор Ю. М. Добрянская
Технические редакторы Е. Д. Захарова, К. С. Чистякова
Корректоры И. А. Мушникова, Г. В. Зотова

ИБ № 2293

Сдано в набор 18.06.85. Подписано в печать 24.02.86
Л-66143. Формат 60×90/16. Бумага для глубокой печати
Гарнитура литературная. Высокая печать.
Усл. печ. л. 16,0. Уч.-изд. л. 18,5
Тираж 800 экз. Заказ 139
Цена 3 р. 10 к. Изд. № 3696

Ордена «Знак Почета» издательство Московского университета.
103009, Москва, ул. Герцена, 5/7.
Типография ордена «Знак Почета» изд-ва МГУ.
119899, Москва, Ленинские горы

С $\frac{1802000000-091}{077(02)-86}$ 33—86

Памяти незабываемого мужа моего Колотилкина Станислава Васильевича, во многом способствовавшего моей работе, посвящаю этот труд

ВВЕДЕНИЕ

В условиях эксплуатации атомных установок на земле, при полетах в космос и при других ситуациях материалы подвергаются воздействию ионизирующих излучений. Суммарные дозы, получаемые материалами, колеблются в широких пределах, зависящих от условий облучения. Так, при космическом полете с Земли к Марсу для ракеты, работающей на химическом топливе, общая продолжительность полета с возвращением на Землю может составить 480 суток. В период минимальной солнечной активности, по оценкам, доза за экраном из алюминия толщиной 0,1 г/см^2 может составить 400 Гр [1]. Дозы, получаемые материалами при работе энергетических ядерных установок, значительнее. Суммарная доза особенно значительна в центре активной зоны реактора. При мощности дозы $2{,}8\cdot10^7$ Гр/с она составляет $1{,}0\cdot10^{15}$ Гр за год [2]. Поэтому возникает необходимость обеспечения надежной работы техники или отдельных узлов механизмов в условиях воздействия ионизирующих излучений. Изменение химических и физических свойств органических веществ, вызванное действием излучений, приводит к нарушению эксплуатационных свойств. В связи с этим возникает необходимость использования специальных радиационностойких материалов. Однако по техническим причинам из-за условий эксплуатации иногда требуется повышать радиационную стойкость уже имеющихся и широко применяемых материалов. Этого можно достигнуть введением в системы определенных добавок (антирадов), ослабляющих последствия воздействия ионизирующих излучений.

Изучение механизма процессов, происходящих под воздействием излучения, имеет большое значение, так как позволяет сознательно подходить к подбору защитных веществ для различных систем.

Настоящая работа посвящена изучению действия ионизирующего излучения на углеводороды и углеводородные системы в жидком состоянии. Углеводороды и углеводородные системы широко используются в технике в качестве основы для смазочных материалов, жидкостей для гидросистем, теплоносителей и т. д. В связи с этим в первой части работы рассмотрены общие вопросы воздействия излучения на неполярные, углеводородные системы, поведение возникающих при действии излучения электронов, положительно заряженных частиц, возбужденных молекул, радика-

лов. Рассмотрены также существующие в настоящее время теоретические представления. Так как радиационно-химические свойства в углеводородах различных классов различны, то во второй части работы рассмотрено поведение их типичных представителей. В заключительной части приведены данные, относящиеся к поведению теплоносителей в условиях облучения, а также к повышению радиационной стойкости. Материал книги охватывает около девятисот пятидесяти публикаций, однако его нельзя считать исчерпывающим по отдельным рассматриваемым вопросам. Автор книги не ставит перед собой такой задачи, но считает необходимым показать современное состояние вопроса и надеется, что рассмотренные процессы, происходящие при радиолизе углеводородов, помогут лицам, начинающим работу, понять задачи, стоящие в этой области, а людям, работающим в области прикладной радиационной химии, сознательнее подходить к подбору добавок, могущих повысить радиационную устойчивость, подвергающихся воздействию излучения систем. На различных этапах работы в обсуждении принимали участие сотрудники и аспиранты В. И. Пичужкин, М. Ф. Романцев, А. А. Аршакуни, М. Б. Муратбеков, И. И. Мелехонова, В. М. Бяков и др., которым автор приносит свою благодарность. Автор благодарит также А. С. Колотилкина за большую помощь при оформлении рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хаффнер Дж. Ядерное излучение и защита в космосе. (Пер. с англ. под ред. Е. Е. Ковалева). М., 1971.
2. Заславский Ю. С. Радиационная стойкость смазочных материалов. М., 1961.

Глава 1

КЛАССИФИКАЦИЯ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

При действии ионизирующего излучения на органические вещества происходят сложные радиационно-химические превращения, которые слагаются из ряда стадий. Последовательность стадий определяется характеристическими временами элементарных процессов. Анализ явлений, наблюдающихся при облучении разнообразных химических систем, удобно проводить с помощью классификации, основанной на различиях характеристических времен, согласно которой возникновение ионов и возбужденных молекул, т. е. частиц с энергией, превышающей тепловую, принадлежит первой, физической стадии; во второй стадии, которую можно назвать физико-химической, происходят процессы, приводящие все частицы в термическое равновесие со средой, и, наконец, в третьей, химической стадии взаимодействуют в соответствии с обычными законами кинетики молекулы, свободные радикалы и атомы.

Для радиационной химии характерно, что средняя продолжительность жизни состояний, соответствующих элементарным процессам, в каждой стадии на несколько порядков больше, чем в предшествующей. Некоторые временные характеристики зависят от свойств среды, в частности от агрегатного состояния.

В конденсированной фазе элементарные процессы осложнены взаимодействиями между молекулами, изменяются по отношению к газовой фазе также параметры ряда вторичных процессов, зависящие от плотности среды.

Существующие в настоящее время методы позволяют исследовать процессы, протекающие с участием заряженных частиц, возбужденных молекул и радикалов за время 10^{-11}—10^{-9} с и больше. Наряду с прямыми методами широко применяются методы химической кинетики, основанные на изучении влияния акцепторов и их концентрации, а также температуры и мощности дозы на скорость наблюдаемых процессов.

1.1. ПЕРВИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Так как в жидкостях, аморфных телах и молекулярных кристаллах взаимодействие между молекулами сравнительно слабое, система энергетических уровней не меняется существенно по сравнению с газами, и можно считать, что средняя работа ионизации остается близкой к величине, известной для газовой фазы.

Не меняется, естественно, и характеристическое время образования ионов и первично возбужденных молекул, оставаясь равным $\tau \leqslant 10^{-16}$ с, но время поглощения энергии заряженной частицы, т. е. время образования трека, становится меньше на 3 порядка, поскольку на единицу пути частица встречает в $\sim 10^3$ раз больше молекул, чем в газовой фазе. Для α-частиц в воде $\tau = 7 \cdot 10^{-13} T_0$ с, а для электронов в области 0,5—20 МэВ $\tau = 2 \cdot 10^{-11} T_0$ с, где T_0 — кинетическая энергия, выраженная в МэВ. По той же причине уменьшается в конденсированной фазе и время замедления электронов. Для электронов с энергией $T < IP_1$ (IP_1 — первый потенциал ионизации) могут появляться новые пути передачи энергии среде, связанные с диэлектрическими потерями. Изменения в скорости и пути термализации электронов могут в свою очередь влиять на образование отрицательных ионов и на процесс рекомбинации.

1.2. ВТОРИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Агрегатное состояние влияет только на те процессы, которые связаны с движением первичных частиц в среде и их столкновениями с молекулами среды. Без изменения остаются характеристические времена таких самопроизвольных превращений, как флуоресценция, диссоциация или внутренняя конверсия, но при этом существенно облегчается дезактивация путем передачи колебательной энергии. Поэтому распад молекулы по определенной связи, требующей значительного перераспределения колебательной энергии, может оказаться подавленным в конкуренции с «охлаждающим» влиянием среды. Например, условия распада возбужденных ионов могут быть совсем иными, чем в газовой фазе, и разнообразие осколочных ионов оказывается значительно меньшим. Вследствие затрудненности выхода радикалов, образующихся при диссоциации, из окружения молекул среды, т. е. эффекта «клетки», рекомбинация радикалов играет очень важную роль. Во многих случаях только атомы водорода, возникающие при диссоциации больших молекул, обладают достаточной энергией для выхода из клетки.

Агрегатное состояние оказывает большое влияние на вторичные процессы с участием ионов в полярных средах. Наряду с общим сокращением времени жизни τ на три порядка весьма существенно, что время образования ионов много меньше времени поляризации среды (время релаксации), и образовавшийся ион перестраивает среду уже во время физико-химической стадии процессов. В частности, происходит сольватация ионов, которая может радикально изменить энергетические эффекты, определяющие ионно-молекулярные реакции и перезарядку.

Характеристическое время процесса рекомбинации электронов и положительных ионов может также резко меняться, сокращаясь в строго неполярной среде и увеличиваясь в полярной вследствие изменения условий захвата электронов. В твердой фазе возникают

принципиально новые эффекты, вызванные смещением атомов и нарушениями решеток. Эти процессы особенно активно протекают при действии быстрых нейтронов и при определенных условиях возможны под действием других видов излучения.

Для третьей, химической стадии большое значение имеет замедленность диффузии в конденсированной фазе, которая наряду с уже упомянутым эффектом клетки способствует сохранению неоднородного распределения в пространстве химически активных продуктов. Это приводит к необходимости применять в ряде случаев закономерности не обычной химической кинетики, развитой для однородных систем, а диффузионной кинетики, опирающейся на учет строения треков и их изменения во времени. Затрудненность диффузии в твердой фазе приводит к необходимости определенного температурного режима, обеспечивающего достаточную подвижность радикалов для их реакции между собой и с молекулами. Если температура недостаточно высока, радикалы «заморожены», т. е. длительно сохраняются без изменений. В соответствии с принятой классификацией процессов реакции между радикалами и радикалами и молекулами являются вторичными. Приходится, однако, различать среди них те реакции, в которых элементарные частицы взаимодействуют с образовавшимися стабильными продуктами радиолиза, а не с исходными молекулами. С этой точки зрения сами химические реакции, протекающие в третьей стадии, делятся на первичные и вторичные превращения.

Рассмотрим более подробно процессы, происходящие при действии излучения на вещества, при этом особенное внимание уделим процессам замедления электронов и механизму образования ион-электронных пар при радиолизе неполярных систем.

Глава 2

ЗАМЕДЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ И ОБРАЗОВАНИЕ ИОН-ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР

2.1. СТРУКТУРА ТРЕКА ИОНИЗИРУЮЩЕЙ ЧАСТИЦЫ

Неоднородность распределения потерь энергии ионизирующими частицами в веществе является характерной особенностью радиационно-химических процессов. Различие воздействия разных видов ионизирующего излучения проявляется в пространственном распределении энергетических потерь, которые характеризуются величиной потери энергии на единицу длины пути ионизирующей частицы — линейная передача энергии (ЛПЭ).

В большинстве экспериментальных работ по излучению радиационно-химических процессов используют излучение с малой ЛПЭ: рентгеновское излучение, γ-лучи ^{60}Co и высокоэнергетичные электроны. При энергии γ-квантов ~1 МэВ основным первичным процессом является комптоновское рассеяние, в результате которого в облучаемом веществе появляются быстрые электроны. Комптоновский эффект, в отличие от внешнего облучения высокоэнергетичными электронами, приводит к более равномерному облучению вещества, создавая как бы распределенные в объеме источники электронов.

Таким образом, независимо от природы первичного излучения основными частицами, производящими радиационно-химические эффекты, являются быстрые электроны. В процессе ионизации среды количество их резко возрастает. В равновесном состоянии в среде электроны имеют энергию, начиная от начальной и до энергии, много меньшей энергии ионизации молекул [1]. При облучении монохроматическими электронами большой энергии равновесный дифференциальный спектр электронов, согласно Фано [2], описывается выражением

$$Q(E)=A(I+E)^{-z},$$

где E — энергия электронов; I — потенциал ионизации молекул вещества; z — параметр, уменьшающийся с увеличением E: для малых E $z\approx3$, при $E\gg I$ z приближается к 2. Из приведенной формулы следует, что в равновесии наибольшее количество электронов обладает низкими энергиями.

При взаимодействии излучения с веществом бо́льшая часть вторичных электронов, образующихся в результате ионизации среды, имеет благодаря своей сравнительно низкой энергии довольно малый пробег и поэтому производит ионизацию и возбуждение в непосредственной близости от места своего образования. Изучение структуры трека в случае ионизирующего излучения с

малой ЛПЭ (γ- и рентгеновское излучение, быстрые электроны) привело к выводу о том, что основная часть активных частиц сосредоточена в шпорах — микрообластях, содержащих одну или несколько пар ионов, радикалов и возбужденных молекул [3—5].

Примем среднюю потерю энергии в конденсированной фазе, равной 60 эВ [6], и средний размер шпоры будем считать величиной порядка пробега электрона с этой энергией. В воде, согласно приводимой в работе [5] зависимости «пробег — энергия», энергии 60 эВ соответствует пробег 1,0 нм. Учитывая, что электрон может возбуждать и ионизировать молекулы вдали от трека (в скользящих столкновениях), средний линейный размер шпоры можно принять равным 2,0 нм [7]. В начальном участке трека быстрого электрона расстояние между шпорами намного превосходит их размеры; на конечном участке трека шпоры сливаются, образуя цилиндрическую колонку [8]. Если считать среднюю энергию шпоры равной 60 эВ для электрона с энергией 1 МэВ и ЛПЭ порядка 0,002 эВ/нм, то среднее расстояние между шпорами составит 300 нм. При ЛПЭ 0,4 эВ/нм оно становится равным 1,5 нм, т. е. шпоры сливаются в сплошной цилиндрический трек [7].

В первом приближении можно принять [9], что треки частиц с различной ионизирующей способностью отличаются лишь соотношением между количеством активных частиц, возникающих в участках, которые состоят из изолированных сферических шпор, и в цилиндрических участках. Например, в случае быстрых электронов с энергией 1 МэВ в воде около 80% радикалов возникают в изолированных шпорах; для α-частиц — картина обратная [10]. Согласно классификации Мозумдера и Маги, в работах которых детально развита энергетическая модель трека быстрого электрона [3—5], энергия, рассеиваемая быстрым электроном вдоль трека, идет на образование шпор с затратой энергии 6—100 эВ, так называемых блоков — 100—500 эВ и коротких треков — в диапазоне 500—5000 эВ. Мозумдер и Маги рассчитали распределение энергии между трековыми образованиями в широком интервале энергий первичного электрона. С ростом энергии первичного электрона доля энергии, расходуемая на образование изолированных шпор, растет и соответственно уменьшается доля энергии, приходящаяся на блобы и короткие треки. Для первичного электрона с энергией 7 кэВ распределение энергии между изолированными шпорами ($Q_{из}$), блобами ($Q_{бл}$) и короткими треками ($Q_т$) выглядит следующим образом: 15 : 6 : 79. Для электрона с энергией 1 МэВ это соотношение меняется:

$$Q_{из} : Q_{бл} : Q_т = 67 : 11 : 22.$$

Сантар и Беднар [11], еще более детализировав структуру трека и учитывая полный спектр деградации вторичных электронов, пришли в случае первичного электрона с энергией 1 МэВ в воде к следующему распределению энергии между трековыми образованиями:

$$Q_{из} : Q_{бл} : Q_т = 61{,}4 : 26{,}4 : 12.2.$$

Таким образом, при воздействии γ-излучения на вещество, как и быстрых электронов, основная доля энергии расходуется на образование изолированных шпор.

2.2. ТЕРМАЛИЗАЦИЯ ВТОРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

При действии ионизирующего излучения на то или иное вещество образовавшийся вторичный электрон, испытав ряд столкновений с молекулами среды, термализуется (уменьшает свою начальную кинетическую энергию до тепловой). За время порядка 10^{-16}—10^{-15} с он теряет свою энергию на ионизацию и возбуждение [12]. При этом энергия его становится меньше величины, соответствующей низшему потенциалу возбуждения среды. Электроны с энергией, меньшей этого потенциала, но превышающей тепловую энергию среды, названы Платцманом [13] электронами «недовозбуждения». Далее электрон теряет энергию на внутримолекулярные колебания. Пороговая энергия для возбуждения таких колебаний лежит в пределах 0,1—0,15 эВ. Электроны с энергией, меньшей или равной пороговой энергии, но превышающей тепловую энергию среды, часто называют надтепловыми, или «субколебательными» [14]. Переход электрона недовозбуждения в надтепловой, по мнению Маги [15], осуществляется за 10^{-13}—10^{-14} с. Субколебательные электроны со сравнительно малой вероятностью возбуждают коллективные межмолекулярные колебания молекул среды. В неполярных жидкостях этот процесс протекает преимущественно по механизму упругого рассеяния [14].

2.3. ПОТЕНЦИАЛ ИОНИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

При рассмотрении радиолиза углеводородов в жидкой фазе, так же как и других органических соединений, часто при расчете энергетических состояний используют значения ионизационных потенциалов, полученные для газовой фазы. Однако использование газофазных значений может привести к ложным значениям величин. Полученные в последнее время [16] методом фотопроводимости значения потенциалов ионизации для жидких 2,2-диметилбутана и 2,2,4-триметилпентана оказались ниже на ~1,5 эВ, чем для газовой фазы. На рис. 2.1 показана зависимость фототока от длины волны освещающего света. В табл. 2.1 приведены значения потенциалов ионизации для газовой и жидкой фаз, уровня электронной проводимости, энергии поляризации положительного иона и радиуса положительного иона. Энергию фотоионизации в жидкой фазе определяют по уравнению

$$I_1 = IP_s + V_0 + P_+ , \qquad (2.1)$$

Таблица 2.1

Значения потенциалов ионизации для газовой и жидкой фаз, уровня электронной проводимости, энергии поляризации положительного иона и радиуса положительного иона для алканов

Соединение	I_1, эВ	IP_s, эВ	ΔI, эВ	V_0, эВ	P_+, эВ	r_+, нм
2,2-Диметилбутан	8,49±0,05	10,06	1,57±0,05	—0,25	—1,32	0,25
2,2,4-Триметилпентан	8,38±0,05	9,86	1,48±0,05	—0,15	—1,33	0,26

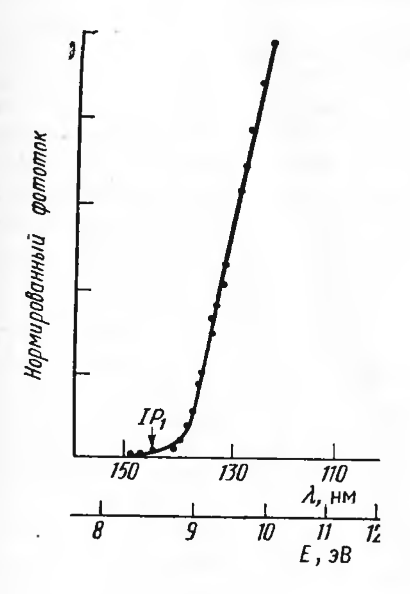


Рис. 2.1. Зависимость фотопроводимости 2,2-диметилбутана от длины волны света

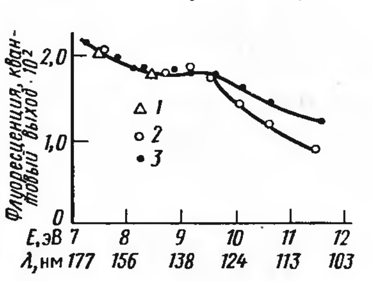


Рис. 2.2. Зависимость квантового выхода флуоресценции в *транс*-декалине от энергии кванта света: *1* — данные работы [42]; *2* — *транс*-декалин в присутствии 0,02 М SF_6; *3* — данные работы [18]

где IP_s — потенциал ионизации алкана в газовой фазе; V_0 — энергия уровня электронной проводимости; P_+ — энергия поляризации положительного иона. P_+ может быть получена из уравнения Борна:

$$P_+ = \frac{e^2}{2r_+}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon_{ст}}\right), \qquad (2.2)$$

где r_+ — радиус положительного иона; e — элементарный заряд электрона; $\varepsilon_{ст}$ — статическая диэлектрическая постоянная. Ранее опубликованные Холройдом и Расселом [17] данные для r_+ хорошо согласуются с данными табл. 2.1: для 2,2-диметилбутана $r_+ = 0{,}211$ нм, а для 2,2,4-триметилпентана $r_+ = 0{,}236$ нм.

В работе [18] приведены значения потенциалов ионизации для жидких нормальных и циклических углеводородов. Они равны для *н*-пентана 8,9; *н*-гексана — 8,8; *н*-октана — 8,5; *н*-декана —

8,3 эВ. Для циклопентана и циклогексана I_1 равны 8,7 и 8,4 эВ соответственно. Изучение влияния акцептора электронов SF_6 на квантовый выход флуоресценции показало, что акцептор электронов начинает оказывать влияние при энергиях, близких к значению потенциала ионизации в газовой фазе, т. е., для того чтобы возникшие родительский ион и электрон разошлись, необходима энергия ~1,5 эВ. На рис. 2.2 в качестве примера приведена зависимость квантового выхода флуоресценции от энергии облучающих *транс*-декалин квантов света.

2.4. РАЗДЕЛЬНЫЕ ИОН-ЭЛЕКТРОННЫЕ ПАРЫ В РАДИОЛИЗЕ ЖИДКОСТЕЙ

Наряду с электронами при радиолизе всегда возникают положительно заряженные частицы. Если вторичный электрон в процессе торможения успевает уйти из сферы действия кулоновского поля материнского иона, то он может захватываться молекулами среды. Выход таких электронов может быть сравнительно высоким. В противном случае электрон по истечении некоторого времени притягивается назад к положительному иону, образуя возбужденную молекулу. Нельзя исключить из рассмотрения и промежуточное состояние, когда электрон и положительный ион разделены значительным расстоянием, но как бы соединены кулоновским взаимодействием, образуя связанную ионную пару ($M^+ ... \bar{e}$). Такое образование, являясь электронейтральной частицей, характеризуется специфическими свойствами и вполне определенным временем жизни [19].

Таблица 2.2

Выходы раздельных ионных пар в облученных жидкостях при 293—298 К

Жидкость	*G*, ион/100 эВ
Вода, содержащая 0,1 М H^+ и 0,22 М N_2O	5,1 [33]
Нейтральная вода	2,7—2,9 [19, 34]
Метанол	1,05—2,0 [35, 36]
Этанол	1,05—1,7 [35—39]
н-Бутанол	0,58 [40]
Гексаметилфосфортриамид	1,2 [40]
Диэтиловый эфир	0,19—0,35 [20, 41]
н-Пентан	0,12—0,145 [20, 42]
Изопентан	0,17 [20]
Неопентан	0,81—0,86 [20, 42]
Циклопентан	0,155 [20]
н-Гексан	0,11—0,131 [20, 42]
3-Метилпентан	0,146 [20]
2,3-Диметилбутан	0,192 [20]
2,2-Диметилбутан	0,30—0,40 [20, 42]
Гексен-1	0,062 [20]
Циклогексан	0,11—0,148 [20, 42]
Циклогексен	0,150 [20]
Метилциклогексан	0,120 [31]
Бензол	0,053 [20]
н-Октан	0,124 [20]
Изооктан	0,332 [20]
1,4-Диоксан	0,038—0,046 [20, 42]
CCl_4	0,096 [20]

Эксперименты, проведенные различными исследователями, по изучению наведенной излучением электропроводности [20], анализу конечных продуктов [21] и импульсному радиолизу [22] в

углеводородах убедительно показали, что только небольшая доля ионов может рассматриваться как свободные, т. е. ионы, избежавшие притяжения кулоновского поля их партнеров и гомогенно расположенные в среде. Процессы с участием таких электронов и ионов описываются классическими методами кинетики [23].

Радиационно-химические выходы электронов, избежавших гибели в шпорах (точнее — выходы раздельных ионных пар или выходы свободных ионов), сильно зависят от природы облучаемой жидкости. Теоретически возможность образования свободных ионов рассматривалась в ряде работ [24—27]. Отметим кратко лишь зависимость этих выходов от полярности жидкости. Из данных табл. 2.2 следует, что строгой корреляции между полярностью жидкости и выходом свободных ионов не существует. Можно только сказать, что выходы этих ионов, как правило, выше в полярных жидкостях, чем в неполярных.

Для неполярных жидкостей наблюдается существенная зависимость выходов от структуры молекул. Для сферических молекул (типа неопентана, изооктана) выход гораздо выше, чем для линейных молекул (типа *н*-гексана). Тевари и Фримен [28] объяснили это явление тем, что в неполярных жидкостях этот выход сильно зависит от вероятности образования низкоэнергетическими электронами локализованных состояний — чем больше эта вероятность, тем ниже выход.

В случае сферических молекул [28] вероятность возникновения локализованных электронов меньше, чем для молекул линейного строения. В отсутствие локализации электрон дальше уходит от положительного иона, что и обусловливает более высокий выход. Выход наибольший (~5 ион/100 эВ) для жидкого аргона (87 К), в котором локализованные состояния вообще отсутствуют [28, 29].

2.5. РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ЖИДКОСТЯХ

При построении кинетических моделей учитывается то обстоятельство, что даже незначительных концентраций растворенного вещества достаточно, чтобы предотвратить встречи заряженных частиц из разных треков и, таким образом, рассматривать каждый трек как изолированную систему. Поэтому при не слишком больших мощностях дозы, которые наиболее часто применяются в радиационно-химических исследованиях, когда треки пространственно не перекрываются, превращения в облучаемой среде представляют собой сумму эффектов, производимых каждой ионизирующей частицей отдельно, а для γ-лучей и быстрых электронов суммарное превращение складывается из независимых эффектов, протекающих в отдельных шпорах. Это обстоятельство позволяет при количественной формулировке той или иной модели для случая γ-радиолиза рассматривать изолированные сферические шпоры, а для случая радиолиза под действием излучения с большой ЛПЭ — изолированные цилиндрические треки [3, 8, 9].

При радиолизе жидких углеводородов и других сред с низкой диэлектрической постоянной большинство вторичных электронов термализуется на достаточно коротких расстояниях (r) от положительных ионов, при которых энергия кулоновского взаимодействия больше kT [23]. Это означает, что $r<r_c$, так называемого радиуса Онзагера:

$$r_c = \frac{e^2}{\varepsilon_{ст} kT},$$

где e — заряд электрона; $\varepsilon_{ст}$ — статическая диэлектрическая постоянная среды; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура. Поэтому при построении моделей в таких средах учитывают конкуренцию между действием случайных тепловых сил и сил кулоновского взаимодействия между зарядами.

В углеводородах подавляющая часть ионов, образованных излучением, существует в виде ионных пар, «схлопывающихся» из-за сильного локального кулоновского взаимодействия через очень короткое время. Поэтому, чтобы избежать рассмотрения сложной динамики системы более чем с двумя носителями заряда, удобно формально учитывать только шпоры, содержащие после некоторого времени изолированные ионные пары (при $t>10^{-11}$—10^{-12} с) [14].

По оценкам, проведенным Сантаром и Беднаром [29], в случае первичного электрона с энергией 1 МэВ в углеводородной среде доля изолированных шпор с одной ионной парой составляет 60%, в то время как только ~12% шпор включают более чем один случай ионизации.

Так как рекомбинация ионов в парах происходит очень быстро, то реакция их с растворенным веществом будет иметь место лишь в том случае, если константа скорости взаимодействия акцептора с заряженной частицей и его концентрация будут достаточно велики, чтобы конкурировать с рекомбинацией [30]. Кинетика реакций таких ионных пар довольно сложна, так как время жизни ионов зависит от начального разделяющего расстояния, на котором термализуется электрон от исходного положительного иона.

Вначале рассмотрим поведение свободных электронов, положительно заряженных частиц, возбужденных состояний, а затем реакции с участием ион-электронных пар, возникающих при радиолизе углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Spenser L. V., Fano V. — Phys. Rev., 1954, vol. 93, p. 1172.
2. Fano V. Symposium on Radiobiology / Ed. J. J. Nikson. Chapter 7, Wiley. N. Y., 1952.
3. Mozumder A., Magee J. L. — Radiat. Res., 1966, vol. 28, p. 203.
4. Mozumder A., Magee J. L. — J. Chem. Phys., 1966, vol. 45, p. 3332.
5. Mozumber A. — In: Adv. in Radiat. Chem., Wiley—Interscience. N. Y., 1969, p. 3.

6. Rauth A. M., Simpson J. M. — Radiat. Res., 1964, vol. 22, p. 643.
7. Каплан И. Г., Скурат В. Е. — Химия высоких энергий, 1972, т. 6, с. 252.
8. Allen A. O. — J. Phys. Chem., 1948, vol. 52, p. 479.
9. Бяков В. М. — В кн.: Механизм радиолиза воды. Материалы совещ. по радиац. химии, МГУ, 22—24 мая 1968. М., 1970, с. 5.
10. Hayon E. — Trans. Far. Soc., 1965, vol. 61, p. 723.
11. Santar J., Bednar J. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1969, vol. 1, p. 133.
12. Пикаев А. К., Бродский А. М. — Химия высоких энергий, 1972, т. 6, с. 224.
13. Platzman R. L. — Radiat. Res., 1955, vol. 2, p. 1.
14. Mozumder A., Magee J. L. — J. Chem. Phys., 1967, vol. 47, p. 939.
15. Magee J. L. — Proc. Symposium on Very Early Effects (Buenos Aires, 1970) / Eds. W. P. Helman et al. University of Notre Dame (USA), 1970, p. 1.
16. Casanovas J., Grob E., Sabattiers R. et al. — Rad. Phys. Chem., 1980, vol. 15, p. 293.
17. Holroyd R. A., Russel R. L. — J. Phys. Chem., 1979, vol. 78, p. 2188.
18. Schwarz F. R., Smith D., Dias Sh. G., Ausloos P. — J. Chem. Phys., 1981, vol. 75, p. 3800.
19. Пикаев А. К. Сольватированный электрон в радиационной химии. М., 1969.
20. Schmidt W. F., Allen A. O. — J. Phys. Chem., 1968, vol. 72, p. 3730.
21. Rzad S. J., Warman J. W. — J. Chem. Phys., 1968, vol. 49, p. 2861.
22. Capellos C., Allen A. O. — J. Phys. Chem., 1970, vol. 74, p. 840.
23. Schuler R. H., Infelta P. P. — J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, p. 3812.
24. Freeman G. R. — Quad. della Ricerca Sci., 1970, vol. 67, p. 7.
25. Schiller R. — In: Intern. Discussion on Progress and Problems in Contemporary Radiat. Chem. Prague, 1971, vol. 1, p. 221.
26. Kroh J. — In: Intern. Discussion on Progress and Problems in Contemporary Radiat. Chem. Prague, 1971, vol. 3, p. 523.
27. Франкевич Е. Л. — Тез. докл. II Всесоюз. совещ. по элементарным процессам химии высоких энергий. М., 1971, с. 41.
28. Tewari P. H., Freeman G. R. — J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, p. 1276.
29. Santar I., Bednar J. — In: Charges Particle Tracks in Solid and Liquids. Proc. of the 2-nd L. H. Gray Conference. London, 1970, p. 62.
30. Schuler R. H. — J. Phys. Chem., 1957, vol. 61, p. 1472.
31. Baxendale J. H., Bell C., Wardman P. — J. Chem. Soc. Farad. Trans., part 1, 1973, vol. 69, p. 776.
32. Hummel A., Allen A. O., Watson F. H. — J. Chem. Phys., 1966, vol. 44, p. 3431.
33. Coulkes-Pujo A., Michael B. D., Hart E. J. IV Intern. Congress on Radiat. Res. Book of Abstracts. Evian, 1970, p. 122.
34. Харт Э., Анбар М. Гидратированный электрон. М., 1973.
35. Arai S., Kira A., Imamura M. — J. Phys. Chem., 1970, vol. 74, p. 2102.
36. Freeman G. R. — In: Intern. Discussion on Progress and Problems in Comtemporary Radiat. Chem., Prague, 1971, vol. 3, p. 479.
37. Pikaev A. K., Sibirskaya G. K., Kabakchi S. A. Proc. 3-rd Tihany Symp. on Radiat. Chem. Budapest, 1971, p. 1107.
38. Rzad S. J., Fendler J. H. — J. Chem. Phys., 1970, vol. 52, p. 5395.
39. Baxendale J. H., Wardman P. — Chem. Commun., 1971, p. 429.
40. Ванников А. В., Мальцев Е. И., Золотаревский В. И., Руднев А. В. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1972, vol. 4, p. 135.
41. Freeman G. R., Fayadth J. M. — J. Chem. Phys., 1965, vol. 43, p. 86.
42. Tewari P. H., Freeman G. R. — J. Chem. Phys., 1968, vol. 40, p. 4394.

Глава 3

ЗАРЯЖЕННЫЕ ЧАСТИЦЫ ПРИ РАДИОЛИЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

При действии ионизирующего излучения на углеводороды происходит процесс ионизации. Однако долгое время считали, что время жизни заряженных частиц в углеводородах так мало́, что в процессе радиолиза роль их незначительна. В 1963 г. было показано, что при радиолизе раствора ND_3 в циклогексане происходит образование HD в продуктах радиолиза, в результате реакций передачи протона [1, 2]:

$$\textit{цикло}\text{-}C_6H_{12}^{\cdot+} + ND_3 \rightarrow \textit{цикло}\text{-}\dot{C}_6H_{11} + ND_3H^+, \qquad (3.1)$$

$$ND_3H^+ + \bar{e} - \begin{cases} \rightarrow ND_2H + D, & (3.2) \\ \rightarrow ND_3 + H, & (3.3) \end{cases}$$

$$D + \textit{цикло}\text{-}C_6H_{12} \rightarrow HD + \textit{цикло}\text{-}\dot{C}_6H_{11}. \qquad (3.4)$$

В области низких концентраций дейтерированного аммиака ($<5\cdot10^{-3}$ М) выход HD не зависит от количества введенного в систему ND_3. При повышении концентрации ND_3 до $1\cdot10^{-2}$ М выход HD растет. Как будет показано позже, низкое значение выхода HD и независимость его в области малых концентраций объясняются тем, что HD образуется по реакции ND_3 со свободно диффундирующими ионами циклогексана, и выход соответствует выходу свободных ионов. Рост выхода HD при повышении концентрации ND_3 свидетельствует о том, что ND_3 может взаимодействовать с ионами, подвергающимися парной рекомбинации. Аналогичные данные были получены при радиолизе растворов D_2O (10^{-3} М) в циклогексане [3], C_2H_5OD в циклогексане [4] и ND_3 в метилциклогексане [5]. В 1964 г. Сколз и Симич [6] провели исследование процесса радиолиза циклогексана в присутствии закиси азота. Показано, что как и в водных растворах, происходит образование молекулярного азота. Следовательно, можно сделать вывод, что образование азота обусловлено реакцией закиси азота с электронами. В более поздних работах методом импульсного радиолиза были обнаружены положительные и отрицательные ионы бифенила и антрацена [7]. В 1963 г. методом электропроводности было найдено существование свободных электронов и измерены выходы раздельных ионных пар в облученных углеводородах [9].

Подвижность электронов

О существовании в облученных углеводородах более подвижных, чем ионы, носителей тока сообщалось в работах Тевери и Фримена [10], которые наблюдали образование короткоживущих носителей тока в жидком неопентане. Использование в более поздних работах тщательно очищенных жидких насыщенных углеводородов позволило определить подвижность таких носителей тока μ по времени пролета, $t_{пр}$, или расстоянию d, между электродами:

$$\mu = d^2/t_{пр}V, \qquad (3.5)$$

где V — разность потенциалов между электродами.

Полученные величины μ в 10^2—10^5 раз превосходили подвижность ионов. Поэтому регистрируемые носители тока были идентифицированы как избыточные (свободные) электроны. Такой вывод подтверждали также результаты исследования тока электронов, фотоинжектированных из металла [11] в «чистые» жидкие углеводороды, на основании которых были получены те же самые величины μ. В табл. 3.1 приведены некоторые из известных данных для жидкостей при комнатной температуре. Величины μ занимают широкий интервал: от $3\cdot10^{-6}$ до 10^{-2} м^2/В·с и значительно превосходят подвижность сольватированных электронов в полярных жидкостях (10^{-6}—10^{-7} м^2/В·с) [12—14]. Для всех углеводородов, кроме жидкого метана [15], подвижность уменьшается с понижением температуры и может быть описана зависимостью

$$\mu = \mu_0 \exp(-E/kT). \qquad (3.6)$$

Значение предэкспоненты постоянно для различных жидкостей и составляет $\mu_0 \approx 10^{-2}$ м^2/Вс [16]. Из табл. 3.1 следует, что μ сильно зависит от молекулярного строения углеводородов.

Для *н*-пентана $\mu = 1{,}5\cdot10^{-5}$, тогда как для неопентана $\mu \simeq 7\cdot10^{-3}$ м^2/В·с. Бо́льшей величиной подвижности обладают электроны в жидкостях, состоящих из более «сферических» молекул. Величина μ хорошо коррелирует с энергией, V_0, основного состояния квазисвободного электрона. Сведения о величине V_0 для неполярных жидкостей получены из разности величин выхода электрона из металла в вакуум и в жидкость [18—21, 26, 35, 40—42]:

$$V_0 = \varphi_ж - \varphi_в, \qquad (3.7)$$

где $\varphi_ж$ — работа выхода электрона из металла в жидкость, $\varphi_в$ — работа выхода электрона из металла в вакуум, либо из спектров фотоионизации молекул добавки в жидкости и в вакууме [43]. Значение V_0 для углеводородов (см. табл. 3.1) находятся в интервале от —0.6 до +0,2 эВ, т. е. значительно выше, чем в полярных жидкостях. Для воды $V_0 = -1{,}3$ эВ [31].

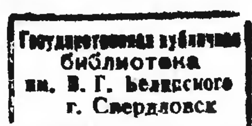


Таблица 3.1

Дрейфовая подвижность избыточного электрона μ, энергия активации подвижности E и энергия основного уровня квазисвободного электрона V_0 в неполярных молекулярных жидкостях

Жидкость	T, К	$\mu\cdot10^4$, м²/В·с	E, эВ	V_0, эВ
1	2	3	4	5
Тетраметилсилан	296	90 [17]	0,018 [17]	—0,61 [18] —0,62 [19] —0,55 [20] —0,51 [21]
2,2,4,4-Тетраметилпентан	295	24 [22]	0,064 [22]	—0,33 [23]
Неопентан	296	70 [24, 25]		—0,43 [18, 19] —0,35 [20]
2,2,5,5-Тетраметилгексан	293	12 [22]	0,05 [22]	
2,2-Диметилбутан	296	10,9 [17]	0,052 [17]	—0,24 [18] —0,15 [26]
2,2,4-Триметилпентан	296	7 [17]	0,06 [27] 0,046 [29]	—0,15 [18] —0,18 [19] —0,14 [20] —0,19 [30]
Циклопентан	296	1,1 [17]		0,17 [20] 0,28 [18]
Циклогексан	294	0,35 [17] 0,45 [22]	0,17 [22]	0,01 [23]
Бутан	296	0,4 [17]		
3-Метилпентан	296	0,22 [29, 31]	0,14 [31] 0,18 [29]	—0,14 [26]
н-Гексан	296	0,09 [17] 0,082 [34]	0,19 [28, 32, 33] 0,16 [29]	—0,09 [18] —0,04 [19] —0,16 [35] 0,2 [21]
Толуол	292	0,063 [25]	0,15 [25]	—0,22 [26]
н-Декан	296	0,038 [29]	0,217 [29]	—0,18 [35]

1	2	3	4	5
н-Пентадекан	296	0,03 [36]	0,16 [36]	
Метан	111 140	400 [37, 38] 430 [39]	—0,007 [39]	0,0 [40]
Этан	130	0,014 [39]	0,08 [39]	0,22 [41]
Пропан	175	0,05 [39]		0,11 [23]

Оптический спектр электронов

Оптическое поглощение свободного электрона измерено в области 600—2000 нм для жидких углеводородов: пропана при 88 и 108 К [44], 3-метилгексана при 193 К [45], метилциклогексана при 160 и 293 К [46]. Во всех случаях форма спектра поглощения близка к спектру захваченного электрона в твердых аморфных углеводородах. Для примера на рис. 3.1 приведены спектры оптического поглощения электрона в жидком пропане и захваченного электрона в стекле 3-метилпентана при 77 К [47]. Возможность наблюдения оптического поглощения электрона в жидкости свидетельствует о том, что часть электронов при временах, бóльших времени регистрации поглощения ($\geqslant 10^{-8}$ с), находится в локализованном состоянии. Исследование подвижности электрона в смеси углеводородов (*н*-гексан — неопентан [34], *н*-гексан — изооктан [48, 49], метан — этан [50]) указывает на участие в образовании локализованного состояния электрона нескольких молекул. Значительный дипольный момент отдельных С—Н-связей (0,4 Дебая) [51] позволяет предположить, что электрон локализуется благодаря «определенной комбинации вращательных фаз соседних молекул» [17]. Электрон «чувствует» нескомпенсированные С—Н-диполи окружающих молекул [52, 53]. Ориентация этих диполей,

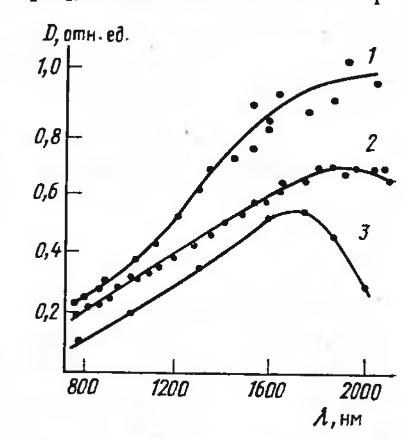


Рис. 3.1. Спектры оптического поглощения электрона: *1* — в жидком пропане после 2 мкс от начала импульса электронов длительностью 1 мкс при 88 К; *2* — в стекле 3-метилпентана через 10 мкс после конца импульса электронов при 77 К; *3* — в стекле 3-метилпентана после 1 мкс от конца импульса электронов при 77 К

вероятно, ответственна за наблюдаемый «синий» сдвиг во времени спектра поглощения захваченного электрона в твердых углеводородах при низких температурах (см. рис. 3.1).

Реакции электронов

При описании кинетики рекомбинации рассматривают несколько моделей переноса электрона в жидких алканах. Наиболее часто используют равновесную «ловушечную» модель [16, 26, 29, 35, 54—56]. В этой модели предполагаются два состояния электрона: уловленное (локализованное), в котором электрон находится бóльшую часть времени, и квазисвободное, в котором электрон делокализован и может быть описан в терминах квазичастицы.

Локализованный электрон имеет характерный спектр поглощения в области 900—1900 нм, подобный спектру захваченного электрона в твердых алканах, и подвижность μ, близкую к подвижности ионов (10^{-7} м²/В·с) [35, 62—64]. Считается, что локализация электрона происходит в межмолекулярных полостях со средним радиусом ловушки ≈35 нм и средней глубиной ловушки ≈0,2 эВ [54, 65, 66].

Особенностью электрона в квазисвободном состоянии является чрезвычайно высокая подвижность $\mu_0 \gg \mu_{дрейф}$ ($\mu_{дрейф}$ — измеряемая подвижность электрона во внешнем электрическом поле; табл. 3.2). Величина μ_0 в алканах составляет (1,0—1,7)×

Таблица 3.2

Выход свободных ионов, величины подвижности электронов и констант скорости ион-электронной рекомбинации

Углеводород	$G_{си}$, ион/100 эВ	$\mu_{дрейф} \cdot 10^4$, м²/В·с	$K_{рек}$, $М^{-1} \cdot с^{-1}$
н-Пентан	0,145	0,14	$7{,}9 \cdot 10^{13}$ [34]
н-Гексан	0,131	0,07—0,08	$(7{,}1 \pm 0{,}8) \cdot 10^{13}$ [57] $4{,}7 \cdot 10^{13}$ [34] $6{,}0 \cdot 10^{13}$ [58] $(6 \pm 1) \cdot 10^{13}$ [59]
н-Гептан	0,131—0,124		$4 \cdot 10^{13}$ [58]
Циклогексан	0,148—0,150	0,24	$(2{,}0 \pm 0{,}7) \cdot 10^{14}$ [60] $2{,}0 \cdot 10^{14}$ [58] $(1{,}93 \pm 0{,}14) \cdot 10^{14}$ [59]
2,2,4-Триметилпентан	0,332—0,390	5,1—6,6 [27]	$(4{,}2 \pm 0{,}8) \cdot 10^{15}$ [61]
Неопентан	0,86—1,1	60±3 [58]	$(2{,}8 \pm 0{,}3) \cdot 10^{16}$ [58]

×10^{-2} м²/В·с, по оценкам Яковлева и сотр. [33, 67], и может достигать 0,05—0,1 м²/В·с для ряда соединений, по данным Шмидта [54].

Между локализованным и квазисвободным состояниями электрона существует равновесие, зависящее от молекулярной структуры углеводорода, температуры, фазового состояния. Влияние этих факторов обусловлено разной вероятностью пребывания

электрона в квазисвободном (или локализованном) состоянии и связано с природой, количеством и характером поведения (т. е. флуктуациями) ловушек в углеводороде [28, 33, 34, 64, 67—69]. Измеренные константы скорости парной рекомбинации ($K_{рек}$) в жидких алканах значительно превышают теоретическую величину константы скорости самых быстрых реакций, определяемую числом встреч реагирующих частиц (диффузионная кинетика) с учетом их кулоновского взаимодействия ($K_{диф} \leqslant 10^{12}$ $М^{-1} \cdot с^{-1}$) [63]. В равновесной модели эти результаты рассматриваются как следствие существования двух состояний электрона [33, 68]. Энергия, выделяющаяся при рекомбинации ион-электронной пары, меньше потенциала ионизации молекулы на величину

$$Q = E + V + \frac{14{,}4}{\varepsilon_{ст} r}, \quad (3.8)$$

где E — глубина ловушки, удерживающей электрон: V — сумма энергий поляризации растворителя катионом и электроном; $14{,}4/\varepsilon_{ст} r$ — кулоновская энергия (в эВ) взаимодействия зарядов, находящихся на расстоянии r (в нм) друг от друга; $\varepsilon_{ст}$ — диэлектрическая постоянная среды.

Реакция электрона с акцептором может конкурировать с первичной ион-электронной рекомбинацией, если константа скорости взаимодействия электронов с акцептором достаточно велика и концентрация акцептора будет высокой. Величина $K_{Ак}$ (табл. 3.3) для многих исследованных акцепторов в жидких алканах превышает константы скорости известных диффузионно-контролируемых реакций и аналогично $K_{рек}$ (см. табл. 3.2) зависит от свойств электрона в облучаемой жидкости.

В работе [70] рассмотрена кинетика реакции захвата свободного электрона нейтральной молекулой акцептора в жидкостях, в которых избыточный электрон основное время проводит в локализованном состоянии. Предполагается туннельный механизм захвата акцептором локализованного электрона. Для описания кинетики сближения с молекулой акцептора использована модель случайных блужданий электронов в результате стохастических прыжков между локализованными состояниями.

Исследование температурной зависимости реакций электрон — акцептор в *н*-гексане, циклогексане, циклопентане, изооктане и других алканах [28, 33, 34, 49] показало, что $K_{Ак}$ растет с увеличением подвижности электрона. В температурном интервале 180—300 К энергия активации константы скорости реакции электрона с кислородом равна 10,6±0,96 кДж/моль в *н*-гексане и 5,8±0,1 кДж/моль в изооктане [71] и близка энергии активации подвижности электрона в гексане (18,3 кДж/моль) [67] и изооктане (0,6 кДж/моль) [27]. Для бифенила в *н*-гексане в том же интервале температур $E_{акт} \approx 27$ кДж/моль, а в изооктане ≈2 кДж/моль [72].

В соответствии с равновесной моделью наблюдаемые значения $E_{акт}$ характеризуют смещение равновесия между локализованным

Таблица 3.3

Константы скорости реакций электронов с акцепторами

Углеводород	Акцептор	$K_{Ак}$, $М^{-1} \cdot с^{-1}$
1	2	3
1. *н*-Алканы		
н-Пентан	C_2H_5Br	$1{,}6 \cdot 10^{12}$ [34]
	CCl_4	$1{,}8 \cdot 10^{12}$ [34]
	бензохинон	$3{,}2 \cdot 10^{12}$ [73]
н-Гексан	C_2H_5Br	$1{,}5 \cdot 10^{12}$ [34]
	CCl_4	$1{,}3 \cdot 10^{12}$ [28]
	»	$1{,}2 \cdot 10^{12}$ [57]
	»	$1{,}0 \cdot 10^{12}$ [34]
	CO_2	$1{,}8 \cdot 10^{12}$ [57]
	N_2O	$1{,}5 \cdot 10^{12}$ [57]
	»	$1{,}1 \cdot 10^{12}$ [28]
	O_2	$0{,}15 \cdot 10^{12}$ [57]
	»	$0{,}11 \cdot 10^{12}$ [49]
	SF_6	$2{,}0 \cdot 10^{12}$ [57]
	$CHCl_3$	$1{,}5 \cdot 10^{12}$ [57]
	бензол	$<10^8$ [57]
	нафталин	$1{,}1 \cdot 10^{12}$ [57]
	пирен	$1{,}6 \cdot 10^{12}$ [57]
	гальвиноксил	$1{,}6 \cdot 10^{12}$ [57]
	бифенил	$1{,}2 \cdot 10^{12}$ [57]
	»	$0{,}77 \cdot 10^{12}$ [49]
2. Циклоалканы		
Циклопентан	CCl_4	$(3 \pm 1) \cdot 10^{12}$ [49]
	бифенил	$(3{,}5 \pm 0{,}5) \cdot 10^{12}$ [49]
	1,1'-бинафтил	$(4 \pm 1) \cdot 10^{12}$ [49]
Циклогексан	C_2H_5Br	$2{,}0 \cdot 10^{12}$ [28]
	CCl_4	$1{,}8 \cdot 10^{12}$ [34]
	»	$4{,}3 \cdot 10^{12}$ [59]
	»	$2{,}7 \cdot 10^{12}$ [28]
	CO_2	$4{,}3 \cdot 10^{12}$ [59]
	N_2O	$(1{,}6 \pm 0{,}5) \cdot 10^{12}$ [74]
	»	$2{,}4 \cdot 10^{12}$ [28]
	O_2	$0{,}17 \cdot 10^{12}$ [59]
	дифенилантрацен	$6{,}6 \cdot 10^{12}$ [59]
	антрацен	$\geqslant 1{,}0 \cdot 10^{12}$ [75]
	фенантрен	$\geqslant 2{,}0 \cdot 10^{12}$ [75]
	бензофенон	$(2{,}1 \pm 0{,}9) \cdot 10^{12}$ [75]
	нафталин	$\geqslant 2{,}0 \cdot 10^{12}$ [75]
	пирен	$(2{,}1 \pm 0{,}4) \cdot 10^{12}$ [60]
	бифенил	$3{,}3 \cdot 10^{12}$ [59]
	»	$(2{,}3 \pm 0{,}4) \cdot 10^{12}$ [60]
	»	$(2{,}6 \pm 0{,}4) \cdot 10^{12}$ [75]
	гальвиноксил	$9{,}0 \cdot 10^{12}$ [59]
Метилциклогексан	O_2	$0{,}17 \cdot 10^{12}$ [34]
3. Изоалканы		
Неопентан	C_2H_5Br	$0{,}34 \cdot 10^{12}$ [34]
	CCl_4	$2{,}9 \cdot 10^{12}$ [34]
	N_2O	$2{,}9 \cdot 10^{12}$ [28]

1	2	3
Неопентан	O_2	$1{,}2 \cdot 10^{12}$ [34]
	SF_6	$19{,}8 \cdot 10^{12}$ [28]
	бензохинон	$3{,}9 \cdot 10^{11}$ [73]
Диметилбутан	бифенил	$(1{,}3 \pm 0{,}4) \cdot 10^{13}$ [49]
2,2,6-Триметилпентан	C_2H_5Br	$6{,}5 \cdot 10^{12}$ [34]
	»	$5{,}1 \cdot 10^{12}$ [28]
	CCl_4	$(1{,}4 \pm 0{,}5) \cdot 10^{13}$ [49]
	N_2O	$(0{,}9 \pm 0{,}3) \cdot 10^{13}$ [28]
	бифенил	$(1{,}1 \pm 0{,}5) \cdot 10^{13}$ [49]
	бензохинон	$1{,}8 \cdot 10^{13}$ [73]

и квазисвободным состояниями электрона при изменении температуры жидкости. Из рассмотрения зависимости $K_{Ак}$ от $\mu_{дрейф}$ следует, что для растворов бифенила в гексане $K_{Ак}$ пропорциональна $\mu_{дрейф}$, тогда как в изооктане $K_{Ак}$ пропорциональна $\mu^{0,2}_{дрейф}$ [72]. Различия в зависимости $K_{Ак}$ от подвижности связывают с разной природой реакции электрона с акцепторами в этих растворителях.

Баксендейл с сотр. [76] получили, что значения $K_{Ак}$ в *н*-гексане для различных акцепторов близки между собой и характеризуются одинаковой зависимостью от температуры, тогда как в изооктане значения $K_{Ак}$ больше, чем в гексане, и имеют разную зависимость от температуры для разных акцепторов. Названные авторы [76] считают, что природа реакций электрона с акцептором в *н*-гексане и изооктане различна.

Исследование состава смесей (*н*-гексан — неопентан и *н*-гексан — изооктан) на реакцию электрон — акцептор в широком интервале мольного содержания *н*-гексана в смеси показало, что $K_{Ак}$ (где Ак — CCl_4, бифенил) линейно зависит от $\mu^{0,5}_{дрейф}$, уменьшаясь с увеличением мольной фракции *н*-гексана. Эти результаты связаны со структурной особенностью жидкостей, т. е. с изменением вероятности локализованного и квазисвободного состояния электрона [72, 77]. Наблюдаемые различия связываются с разными состояниями электрона, реагирующего с акцептором. В жидких алканах с подвижностью электронов $\mu_{дрейф} < 1 \cdot 10^{-4}$ м²/В·с (линейные алканы и циклоалканы) электрон при взаимодействии с акцептором находится в локализованном состоянии, в углеводородах с подвижностью электрона $\mu_{дрейф} \gg 1 \cdot 10^{-4}$ м²/В·с (изоалканы) вклад в реакцию захвата дают электроны в локализованном и квазисвободном состояниях, тогда как при значениях $\mu_{дрейф} \geqslant 10^{-2}$ м²/В·с (сильноразветвленные структуры) электрон, по-видимому, при взаимодействии с акцептором, находится в квазисвободном состоянии [28, 63, 66, 71, 76, 78].

Все приведенные данные относятся к взаимодействию электронов с акцепторами в низшем синглетном (основном) состоянии. В работе [79] был изучен захват свободного (избыточного) электрона в жидком изооктане молекулой антрацена в триплетном

состоянии. Полученные константы скорости взаимодействия близки к ранее полученным константам:

$$K_{Ак(T)} = K_{Ак(S)}(1 \pm 0{,}2),$$

где $K_{Ак(T)}$ — константа скорости реакции электрона с акцептором, молекулы которого находятся в триплетном состоянии; $K_{Ак(S)}$ — константа скорости реакции с акцептором в синглетном состоянии. Таким образом, встреча электрона с акцептором при любых спиновых состояниях приводит к гибели свободных электронов в изооктане.

3.2. СВОБОДНЫЕ ПОЛОЖИТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫЕ ЧАСТИЦЫ

При действии ионизирующего излучения на предельные углеводороды одновременно с электронами происходит образование положительно заряженных частиц. Носителями положительного заряда могут быть материнский ион $RH^{\cdot+}$ или подвижная дырка [80, 81]. В пользу первичного образования подвижной дырки говорят данные по подвижности носителя положительного заряда, электрона и иона. В табл. 3.4 приведены соответствующие данные для *н*-гептана, *н*-декана, циклогексана, декалина.

Таблица 3.4

Подвижность заряженных частиц в углеводородах

Углеводород	Подвижность $\mu \cdot 10^4$, $м^2/В \cdot с$		
	$\oplus$	$\bar{e}$	ион
н-Гептан	0,02	0,046	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$
н-Декан	0,02	0,038	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$
Циклогексан	0,02	0,35	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$
Декалин	0,01	0,013	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$

Время жизни быстродвижущейся положительной дырки в циклогексане составляет $\sim 10^{-8}$ с, в *н*-гептане и *н*-декане время жизни равно $\sim 10^{-9}$ с. На основании имеющихся данных в настоящее время можно представить первичное действие излучения в следующем виде:

$$RH \rightsquigarrow RH^*,\ \bar{e},\ \oplus, \qquad (3.9)$$

$$\oplus + \bar{e} \rightarrow RH^*, \qquad (3.10)$$

$$\oplus + RH \rightarrow RH^{\cdot+}, \qquad (3.11)$$

$$\bar{e} + RH^{\cdot+} \rightarrow RH^*. \qquad (3.12)$$

Возбужденные молекулы RH^* могут разрушаться, диссоциировать и высвечивать энергию (в том числе в форме квантов света).

Оптический спектр положительно заряженной частицы

Облучение алканов импульсом электронов при комнатной и более низких температурах приводит к появлению полос поглощения между 400 и 1000 нм [80]. Оптический спектр промежуточной частицы, измеренный немедленно после 8 наносекундного электронного импульса в различных алканах, показан на рис. 3.2. Добавка акцептора электронов приводит к более яркому проявлению поглощения. Добавка же акцепторов катионов, таких, как амины, олефины и ароматические углеводороды, уменьшает оптическое поглощение. В табл. 3.5 приведены спектральные параметры катион-радикалов, наблюдающиеся для ряда *н*-алканов и циклоалканов.

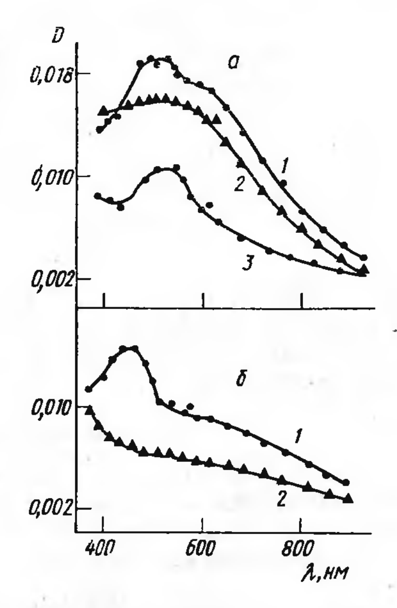


Рис. 3.2. Влияние CCl_4 на спектр промежуточных частиц: *а*) в *н*-гептане: *1* — добавка 10^{-4} М CCl_4; *2* — насыщение CO_2; *3* — добавка 10^{-3} М CCl_4; *б*) в циклогексане: *1* — добавка 10^{-4} М CCl_4; *2* — добавка 10^{-3} М CCl_4

Определенная зависимость длины волны в максимуме от величины ионизационного потенциала алкана в интервале от 9,6 эВ для декалина до 10,5 эВ для циклогексана не получена (значения потенциалов ионизации в газовой фазе). В случае добавки бифенила в концентрации $3 \cdot 10^{-4}$ М в изооктан, содержащий 0,3 М CCl_4, появляется хорошо известное поглощение катион-радикала бифенила при 700 нм, интенсивность поглощения при 480 нм понижается. Подобные эффекты наблюдались для других алканов, когда в углеводород добавляли типичные акцепторы катион-радикалов. В работе [82] исследовано образование и исчезновение катион-радикалов растворенного вещества при импульсном радиолизе растворов бифенила, 1-метилстирола, гексена-2, циклогексена и 4-изопропенил-1-метилциклогексена в стеклообразных алкановых матрицах (метилциклогексан, триметилгептан). Катион-радикалы из акцепторов образуются в быстрых, не контролируемых диффузией реакциях электронного переноса. Перенос электрона от акцептора к дыркам осуществляется в течение импульса электронов (10 нс). В алкенах мономерные катион-радикалы димеризуются по диффузионно-контролируемой реакции в димеры, область оптического поглощения которых находится в красной

Таблица 3.5

Спектральные параметры поглощения катион-радикалов, появляющихся в *н*-алканах и циклоалканах, и полосы промежуточных частиц, появляющихся в присутствии CCl_4 при концентрациях выше, чем 10^{-2} М

Алкан	Катион-радикал алкана		Дополнительная полоса, проявляющаяся при 10^{-2} М CCl_4, $\lambda_{макс}$, нм
	293 К, $\lambda_{макс}$, нм	твердая фаза, 77 К, $\lambda_{макс}$, нм	
н-Гексан	500±20		
н-Гептан	500±20	560	460±20
3-Метилгептан	400, 600 (плечо)		460±20
н-Декан	700±30	740	
Циклопентан	670±30		430±20
Циклогексан	600 (плечо)		450±20
Метилциклогексан	450 (хвост)		460±20

части спектра. При импульсном облучении *н*-гексана, *н*-гептана и их смесей при температуре ниже 243 К также наблюдают поглощение. Спектры поглощения при низкой и комнатной температурах совпадают [83].

Перенос положительного заряда

Рассмотрим реакции промежуточных образований с акцепторами катионов. В жидких алканах, содержащих акцепторы положительных зарядов, можно наблюдать реакцию передачи заряда на растворенное вещество [80]:

$$RH^{\cdot+} + Ak \rightarrow Ak^{\cdot+} + RH, \qquad (3.13)$$

когда ионизационный потенциал алкана I_{RH} выше, чем таковой для растворенного вещества I_{Ak}. Кроме того, наблюдается зависимость константы скорости реакции (3.13) от разности газофазных потенциалов $I_{RH} - I_{Ak} = \Delta I$, при $\Delta I > 0$. Для алканов такая зависимость будет тем ярче, чем ниже ионизационный потенциал растворенной добавки, и достигает предела при $\Delta I > 1$ эВ. Если в качестве меры реакционной активности принять концентрацию растворенного вещества, необходимую для понижения интенсивности поглощения катион-радикала из растворителя на 50% (C50), то можно построить зависимость C50 от ΔI, из которой может быть вычислена константа скорости реакции K_{Ak} и построена зависимость K_{Ak} от ΔI. В табл. 3.6, 3.7 и на рис. 3.3 приведены значения ΔI, C50 и константы скорости реакции передачи заряда для растворов в *н*-гептане и циклогексане.

Детальное исследование процесса передачи заряда было проведено с бифенилом в качестве акцептора заряда, для предотвращения образования аниона бифенила во всех изучаемых системах

Таблица 3.6

Значения C50 и констант скорости передачи заряда для систем, содержащих гептан в качестве растворителя

Растворенное вещество	ΔI, эВ	C50, моль	K, $M^{-1} \cdot c^{-1}$ (комн. т-ра)	Продукт
3-Метилгептан	0,25	$6 \cdot 10^{-1}$	$(1,3 \pm 0,7) \cdot 10^{9}$	—
Циклогексан	0,47	$6,5 \cdot 10^{-1}$	$(1,1 \pm 0,5) \cdot 10^{9}$	—
Декалин	0,75	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$(1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{10}$	—
Гептен-1	0,81	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{10}$	М, Д
Бензол	1,11	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$(9 \pm 2) \cdot 10^{10}$	Д
Циклогексен	1,41	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$(8 \pm 2) \cdot 10^{10}$	Д
Толуол	1,51	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$(10 \pm 2) \cdot 10^{10}$	Д
Тетраметилэтилен	1,82	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{11}$	Д
Бифенил	2,08	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$(1,3 \pm 0,7) \cdot 10^{11}$	М
Тетраметилбензол	2,3	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{11}$	Д
Триэтиламин	2,5	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$(3,2 \pm 0,7) \cdot 10^{11}$	—
Пирен	3,29	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$(5 \pm 2) \cdot 10^{10}$	М, Д
ТМРД	3,65	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$(1,0 \pm 0,4) \cdot 10^{11}$	М

Таблица 3.7

Значения C50 и констант скорости передачи заряда для систем, содержащих циклогексан в качестве растворителя

Растворенное вещество	ΔI, эВ	C50, моль	K, $M^{-1} \cdot c^{-1}$ (комн. т-ра)	Продукт
Бензол	0,63	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$(2,7 \pm 0,7) \cdot 10^{10}$	Д
Бензол-D_6	0,64	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$(1,3 \pm 0,5) \cdot 10^{10}$	Д
Гексен-2	0,72	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$(2,8 \pm 0,9) \cdot 10^{10}$	М, Д
Циклогексен	1,00	$1 \cdot 10^{-2}$	$(4,0 \pm 1,3) \cdot 10^{10}$	Д
Толуол	1,04	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$(3,1 \pm 0,9) \cdot 10^{10}$	Д
Тетраметилэтилен	1,35	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$(9,3 \pm 2,4) \cdot 10^{10}$	Д
Тетраметилбензол	1,83	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$(1,3 \pm 0,6) \cdot 10^{11}$	(М), Д
Триэтиламин	2,03	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$(1,7 \pm 0,4) \cdot 10^{11}$	—
ТМРД	3,18	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$(4,0 \pm 1,7) \cdot 10^{11}$	М

Примечание. ТМРД — тетраметилпарафенилендиамин, М — мономерные, Д — димерные катион-радикалы из растворенного вещества, наблюдаемые как продукты.

применялся четыреххлористый углерод как акцептор электронов. В циклогексановом растворе наблюдается очень быстрое образование катион-радикала бифенила. Для гептанового и изооктанового растворов наблюдается быстрое и медленное образование катион-радикала бифенила, что может быть связано с различными частицами, участвующими в передаче заряда [84]. Выход заряженных частиц, образующихся при облучении растворителя, можно определить, употребляя в качестве добавки вещество, для которого хорошо известен коэффициент экстинкции и в спектре которого нет наложений за счет поглощения других образований. Менерт и сотр. [80] использовали тетраметилпарафенилендиамин

(ТМРД) и бензол. На рис. 3.4 приведена зависимость выхода катион-радикала ТМРД от концентрации добавки. На рис. 3.5 приведена зависимость димерного катион-радикала бензола при различных концентрациях бензола в циклогексане, насыщенном N_2O.

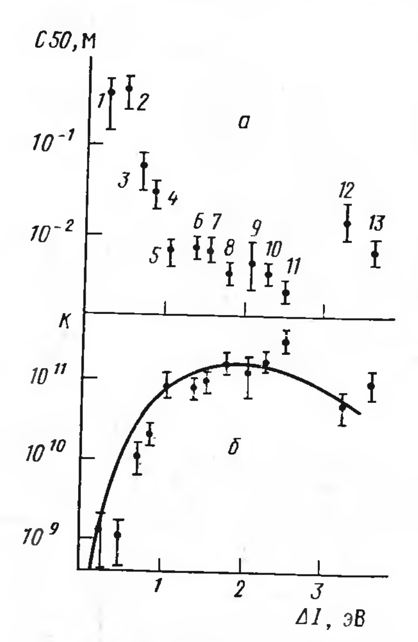


Рис. 3.3. *а*) Зависимость С50 от разности потенциалов в *н*-гептане. *б*) Зависимость константы скорости реакции $\otimes + \text{Ак} \to \text{Ак}^{\cdot+} + \text{RH}$ от ΔI в *н*-гептане.
1—3 — метилпентан; *2* — циклогексан; *3* — декалин; *4* — гептен-1; *5* — бензол; *6* — циклогексен; *7* — толуол; *8* — ТМЕ; *9* — бифенил; *10* — ТМБ; *11* — триэтиламин; *12* — пирен; *13* — ТМРД

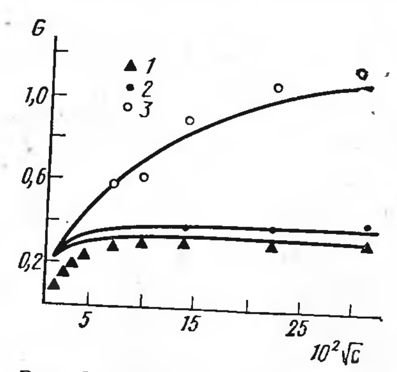


Рис. 3.4. Зависимость радиационно-химического выхода катиона ТМРД: *1* — через 250 нс после импульса электронов, димерных катион-радикалов бензола; *2* — через 150 нс; *3* — немедленно после импульса от концентрации бензола

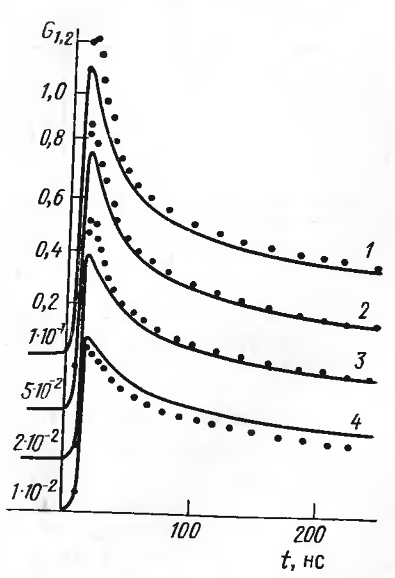


Рис. 3.5. Зависимость выхода *G* димерных катион-радикалов бензола при различных концентрациях бензола в циклогексане, насыщенном N_2O: *1* — $1\cdot10^{-1}$ М; *2* — $5\cdot10^{-2}$ М; *3* — $2\cdot10^{-2}$ М; *4* — $1\cdot10^{-2}$ М

Реакция ионов, образующихся из растворителя и растворенного вещества в результате действия импульса электронов на растворы, содержащие акцепторы электронов и катионов, может быть описана следующим общим механизмом:

$$\text{RH} \rightsquigarrow \oplus,\ \bar{e},\ \text{RH}^{*}, \qquad (3.14)$$

$$\oplus + \bar{e} \to \text{RH}^{*}, \qquad (3.15)$$

$$\oplus + \text{RH} \to \text{RH}^{\cdot+}, \qquad (3.16)$$

$$\bar{e} + \text{RH}^{\cdot+} \to \text{RH}^{*}, \qquad (3.17)$$

$$\text{Ак} + \bar{e} \to \text{Ак}^{\cdot-}, \qquad (3.18)$$

$$\text{Ак} + \oplus \to \text{Ак}^{\cdot+} + \text{RH}, \qquad (3.19)$$

$$\text{Ак} + \text{RH}^{\cdot+} \to \text{Ак}^{\cdot+} + \text{RH}, \qquad (3.20)$$

$$\text{Ак}^{\cdot+} + \bar{e} \to \text{Ак}^{*}, \qquad (3.21)$$

$$\text{Ак}^{\cdot-} + \text{RH}^{\cdot+} \to \text{Ак}^{*} + \text{RH}, \qquad (3.22)$$

$$\text{Ак}^{\cdot-} + \oplus \to \text{Ак}^{*} + \text{RH}, \qquad (3.23)$$

$$\text{Ак}^{\cdot+} + \text{Ак}^{\cdot-} \to \text{Ак}^{*} + \text{Ак}. \qquad (3.24)$$

Этот механизм принимает во внимание возможную локализацию подвижной дырки $\oplus$ на определенным образом ориентированной молекуле углеводорода (реакция 3.16), которая конкурирует с реакцией рекомбинации с электроном (реакция 3.15). Реакции (3.18) — (3.20) приводят к образованию анионов и катионов растворенного вещества. Реакции рекомбинации (3.21)— (3—24) являются причиной гибели ионов и соответственно роста возбужденного состояния растворенных веществ.

Только несколько процентов первоначально образованных при действии излучения ионов распределено гомогенно как «свободные ионы» и подчиняется обычным законам гомогенной кинетики. Большинство ионов существует в виде ион-электронных пар, где рекомбинация происходит благодаря притяжению между начальными партнерами или соседями в шпоре. Использование уравнения Дебая — Смолуховского, основанного на представлениях о диффузионно-контролируемых процессах, позволяет описать процесс при условии, что константы скорости реакций зависят от времени. Выражение для этих констант скорости получено Ноланди и Хонгом [85] и совсем недавно Райсом с сотр. [86]. Выражение для плотности распределения иона имеет вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla D\left(\nabla \rho + \frac{\rho}{kT}\,\nabla U\right), \qquad (3.25)$$

где ρ — плотность распределения одного иона вокруг другого; D — сумма ионных коэффициентов диффузии; k — константа Больцмана; T — абсолютная температура; U — энергия взаимодействия, которая для изолированных ионных пар определяется кулоновским взаимодействием.

Предположив для реагирующих ионов больцмановское начальное распределение $\rho(r, t, 0) = \exp(r_c/r)$, было получено при условии $4Dt \gg r_c$ выражение для $K(t)$ в виде

$$K(t) = 4DR_{эф}\left[1 + \frac{K_{эф}}{(Dt)^{0,5}}\right]. \qquad (3.26)$$

Для алканов, используемых в качестве растворителей, эффективный радиус $R_{эф}$ можно аппроксимировать онзагеровским радиусом:

$$r_c = \frac{e^2}{kT\varepsilon_{ст}}.$$

Для циклогексана при 300 К и $r_c = 28$ нм

$$\frac{r_c^2}{4(D_{\bar{e}} + D_{+})} = 0{,}3 \text{ нс}, \quad \frac{r_c^2}{4(D_{\oplus} + D_{Ак^-})} = 2{,}6 \text{ нс}$$

и $\frac{r_c^2}{4(D_{Ак^-} + D_{Ак^+})} = 130$ нс показывают область приближений для $K(t)$.

В таблице 3.8 приведены значения констант скоростей реакций, энергий активаций, подвижностей в *н*-гептане и циклогексане.

Таблица 3.8

Параметры, использованные для расчета зависимости концентрации ионов из растворителя и растворенного вещества в *н*-гептане и циклогексане (E_a — энергия активации)

Реакция	*н*-Гептан: Константа скорости (207 К)	*н*-Гептан: E_a, кДж/М	Циклогексан: Константа скорости	Циклогексан: E_a, кДж/М
$\oplus + RH \rightarrow$	$1\cdot10^9$ c^{-1}	—	$1\cdot10^8$ c^{-1}	—
$Ак + \bar{e} \rightarrow$	$6\cdot10^{11}$ $М^{-1}\cdot c^{-1}$	19	$2\cdot10^{12}$ $М^{-1}\cdot c^{-1}$	19
$Ак + \oplus \rightarrow$	$1\cdot10^{11}$ $М^{-1}\cdot c^{-1}$	—	$1\cdot10^{11}$ $М^{-1}\cdot c^{-1}$	—
$Ак + RH^{\cdot+} \rightarrow$	$2\cdot10^{10}$ $М^{-1}\cdot c^{-1}$	10	$2\cdot10^{10}$ $М^{-1}\cdot c^{-1}$	19
Подвижность	$\mu\cdot10^4$, м²/В·с	E_a, кДж/М	$\mu\cdot10^4$, м²/В·с	E_a, кДж/М
$\mu_{\bar{e}}$	0,046	16	0,35	13
$\mu_{\oplus}$	0,02	—	0,02	—
$\mu_{Ак^{\cdot+}, Ак^-}$	$2{,}6\cdot10^{-4}$	9	$2{,}6\cdot10^{-4}$	9

На основании имеющихся данных был проведен расчет времени жизни дырок в присутствии акцепторов триэтиламина и четыреххлористого углерода. Для *н*-гептана время жизни дырок

$\leqslant 10^{-9}$ с, а для циклогексана — $\simeq 10^{-8}$ с. Для изоалканов время жизни оценивается $\leqslant 10^{-9}$ с.

Зависимость скорости переноса положительного заряда от ΔI

Как уже упоминалось ранее, перенос положительного заряда к добавке происходит, когда роль добавки играет вещество, имеющее более низкий потенциал ионизации, чем растворитель. Менерт, Бреде и Науман [87, 88] в качестве растворителя использовали четыреххлористый углерод, а в качестве добавок — алкилхлориды и углеводороды различной структуры. При этом хорошо соблюдается условие для переноса заряда:

$$(I_{CCl_4} - I_{Ак}) = \Delta I \geqslant 0,$$

где I_{CCl_4} — — потенциал ионизации четыреххлористого углерода, равный 11,47 эВ (газовая фаза); $I_{Ак}$ — потенциал ионизации добавки. В табл. 3.9 приведены значения $I_{Ак}$, ΔI и константы реакции переноса заряда $K_{Ак}$. В случаях, обозначенных звездочкой, наблюдается (спектрально) образование катион-радикала из растворенного вещества.

Таблица 3.9

Значения потенциалов ионизации (газовая фаза) и констант переноса положительного заряда от $CCl_4^{\cdot+}$. Растворитель — четыреххлористый углерод

Растворенное вещество	$I_{Ак}$, эВ	ΔI, эВ	$K_{Ак}$, $М^{-1}\cdot c^{-1}$
Трихлорметан	11,40	0,007	$3{,}5\cdot10^8$
Дихлорметан	11,32	0,15	$1\cdot10^8$
Дихлорэтан	11,12	0,35	$5\cdot10^8$
Трет-Пропилхлорид	10,8—10,9	0,67—0,57	$2\cdot10^9$
н-Бутилхлорид	10,67	0,80	$8\cdot10^9$
Циклопентан	10,53	0,94	$9\cdot10^9$
3-Метилгептан	(10,1)	(1,40)	$10\cdot10^9$
н-Гептан	10,35	1,12	$7\cdot10^9$
Циклогексан	9,88	1,59	$10\cdot10^9$
Гептен-1	9,54	1,93	$9\cdot10^9$
Гексен-1	9,46	2,01	$9\cdot10^9$
* Бензол	9,24	2,23	$6{,}5\cdot10^9$
Гексен-2	9,16	2,31	$10\cdot10^9$
2-Метилгексен-1	(9,1)	(2,37)	$6\cdot10^9$
* Циклогексен	8,94	2,53	$7\cdot10^9$
* Толуол	8,84	2,63	$6{,}5\cdot10^9$
3-Метилциклогексен	8,90	2,67	$9\cdot10^9$

В смеси CCl_4 — алкан в присутствии ароматического углеводорода очень ярко виден спектр ароматического катион-радикала [88]. На рис. 3.6 показана зависимость поглощения катион-радикала толуола в CCl_4, 1 М гептана в CCl_4 и в гептане от времени в присутствии 10^{-2} М CCl_4. Добавка толуола во всех трех

случаях оставалась постоянной и равнялась 10^{-3} М. Наиболее яркий спектр наблюдается в гептановом растворе в присутствии CCl_4. Бреде и сотр. [88] считают, что происходят следующие процессы, приводящие к образованию $Ar^{\cdot+}$. Возникающий при действии излучения на четыреххлористый углерод катион-радикал

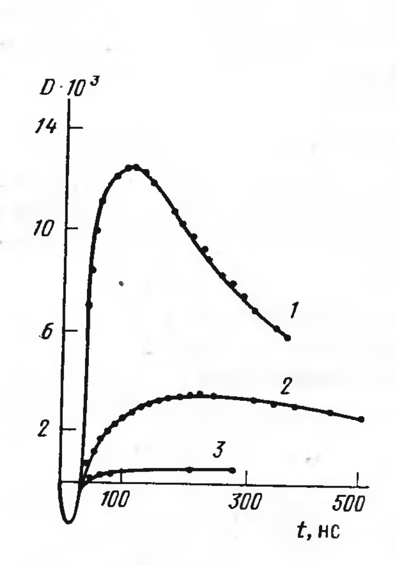


Рис. 3.6. Зависимость поглощения $Ar^{\cdot+}$ при $\lambda=900$ нм в растворе 10^{-3} М толуола в неполярных смесях растворителей: *1* — *н*-гептан$+10^{-2}$ М CCl_4; *2* — 1 М гептан в CCl_4; *3* — CCl_4

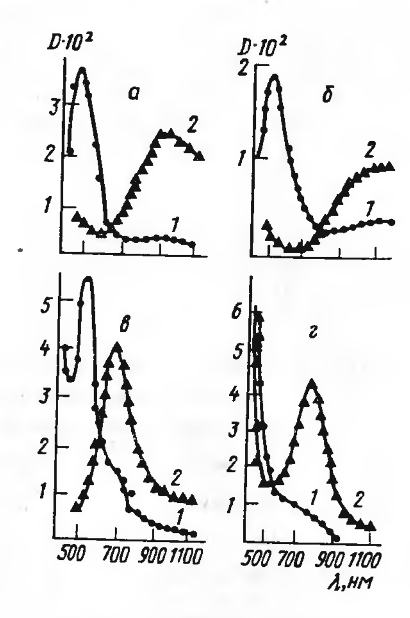


Рис. 3.7. Спектры поглощения, возникающие в растворах ароматических углеводородов в четыреххлористом углероде (*1*) или в *н*-гептане (*2*): *а* — 10^{-2} М бензол; *б* — 10^{-2} М толуол в CCl_4; $5\cdot10^{-2}$ М толуол в смеси *н*-гептан$+10^{-1}$ М CCl_4; *в* — 10^{-2} М бифенил в CCl_4, $2\cdot10^{-3}$ М бифенил в насыщенном N_2O гептане; *г* — 10^{-2} М антрацен в CCl_4; $2\cdot10^{-3}$ М антрацен в *н*-гептане$+2\cdot10^{-2}$ М CCl_4

$CCl_4^{\cdot+}$ в присутствии алкана передает свой заряд на RH, и образуется более устойчивый катион-радикал $RH^{\cdot+}$, который затем взаимодействует с ароматической молекулой.

В отсутствие алкана $CCl_4^{\cdot+*}$ претерпевает ряд реакций, в результате которых образуются частицы, не способные приводить к образованию $Ar^{\cdot+}$. В *n*-гептане полоса поглощения, принадлежащая катион-радикалу $Ar^{\cdot+}$, видна даже при низких концентрациях ароматических углеводородов [89] ($\geqslant 3\cdot10^{-4}$ М) (рис. 3.7). Кроме катион-радикалов в спектре наблюдают поглощения, принадле-

жащие донорно-акцепторным комплексам [90]. Для описания процесса переноса заряда авторы работы [88] используют представление о миграции подвижной дырки, при этом принимают, что перенос электрона происходит от молекулы растворенного вещества к катион-радикалу растворителя и что положительный заряд практически «локализован» в течение короткого времени электронного обмена. Если W означает вероятность переноса заряда от катиона к растворенному веществу, то константа скорости реакции может быть записана следующим образом:

$$K^{-1}=\left[\frac{1}{K_{диф}}+\frac{1}{4\pi a^2\Delta a W}\right]^{-1}, \tag{3.27}$$

где $K_{диф}=4\pi aD$; D — константа диффузии дырки; a — радиус реакции; $\Delta a\approx a$ — диаметр ячейки, окружающей молекулу акцептора в растворителе. Используя подвижность дырки, равную $2\cdot10^{-6}$ м²/В·с и $a=0{,}5$ нм, получают $K_{диф}=2\cdot10^{11}$ М$^{-1}\cdot$с$^{-1}$. Для определения W предполагают, что обмен электроном между катионом и акцептором ведет главным образом к изменению электронной конфигурации только этих частиц. Следовательно, доминирующая часть избытка энергии ΔE процесса переноса превращается в возбуждение внутримолекулярных колебаний и может быть приблизительно равна ΔI.

При высоких концентрациях акцепторов электронов в алканах и циклоалканах методом импульсного радиолиза наблюдали образование катион-анионных пар [91].

Распад положительно заряженных молекулярных ионов

Молекулярные ионы, образующиеся при радиолизе предельных углеводородов, находятся в возбужденном состоянии [92, 93]. При низких давлениях радиолизуемых углеводородов эффективно протекает распад этих ионов. При повышении давления степень распада молекулярных ионов понижается [94—98]. Так, при радиолизе изобутана и нормального бутана в присутствии аммиака (плотность менялась от 3,2 до 150 кг/м³) [98] установлено, что увеличение выхода пропилена при радиолизе бутанов в присутствии NH_3 равно выходу осколочных ионов $C_3H_7^+$. Предельный прирост выхода пропилена, обусловленный добавкой аммиака, при плотности изобутана 3,2 кг/м³ составляет 2 мол/100 эВ, в то время как при плотности 150 кг/м³ прирост выхода пропилена составляет всего 0,5 мол/100 эВ. Уменьшение вероятности распада углеводородных молекулярных ионов при высоких плотностях бутана обусловлено дезактивацией возбужденных ионов за счет столкновений [98]. В жидкой фазе дезактивация за счет столкновений еще выше.

В работах [99, 100] определен выход осколочного иона *втор*-$C_3H_7^+$, образующегося при радиолизе жидкого изобутана, изопентана и 2,3-диметилбутана. Например, при радиолизе изобутана в присутствии SF_6 происходит уменьшение выхода пропилена и

эквивалентное увеличение выхода пропана. Авторы предположили, что протекание следующих реакций объясняет наблюдаемый эффект:

$$изо\text{-}C_4H_{10} \rightsquigarrow \begin{cases} втор\text{-}C_3H_7^+ + \dot{C}H_3 + \bar{e}, & (3.28) \\ изо\text{-}C_4H_{10}^{\cdot+} + \bar{e}, & (3.29) \end{cases}$$

$$втор\text{-}C_3H_7^+ + \bar{e} \rightarrow C_3H_6 + H\cdot, \quad (3.30)$$

$$изо\text{-}C_4H_{10}^{\cdot+} + \bar{e} \leftarrow C_3H_6 + CH_4. \quad (3.31)$$

Часть осколочных ионов $C_3H_7^+$ вступает в ион-молекулярную реакцию с изобутаном, образуя пропан:

$$втор\text{-}C_3H_7^+ + изо\text{-}C_4H_{10} \rightarrow C_3H_8 + изо\text{-}C_4H_9^+. \quad (3.32)$$

Захват электронов SF_6 предотвращает протекание реакций (3.30), (3.31) и приводит к уменьшению выхода пропилена и увеличению количества ионов *втор*-$C_3H_7^+$, вступающих в реакцию (3.32). Введение NH_3 в изучаемую систему сопровождается обратным эффектом, т. е. увеличением выхода пропилена и снижением выхода пропана:

$$втор\text{-}C_3H_7^+ + NH_3 \rightarrow C_3H_6 + NH_4^+. \quad (3.33)$$

Прирост пропилена при высоких концентрациях NH_3 меньше, чем уменьшение пропана, так как возможны реакции конденсации:

$$втор\text{-}C_3H_7^+ + NH_3 \rightarrow C_3H_7NH_3^+, \quad (3.34)$$

$$изо\text{-}C_4H_9^+ + NH_3 \rightarrow C_4H_9NH_3^+. \quad (3.35)$$

Выход осколочного иона *втор*-$C_3H_7^+$ при радиолизе жидкого изобутана был оценен из уменьшения выхода пропана при высоких концентрациях NH_3, равным 1,15 ион/100 эВ. Аналогичным образом были определены выходы осколочного иона *втор*-$C_3H_7^+$ при радиолизе изопентана и 2,3-диметилбутана, равными 0,23 и 0,5 ион/100 эВ соответственно.

Танно с сотр. [101], изучив влияние добавок SF_6 и CH_3NH_2 на выход изобутилена при радиолизе жидкого неопентана, нашли, что выход осколочного иона *трет*-$C_4H_9^+$ равен 1 ион/100 эВ. При изучении радиолиза жидкого неопентана в присутствии CCl_4 [102] было найдено, что третичный бутильный радикал эффективно реагирует с ионом CCl_4^-, образуя *трет*-C_4H_9Cl. Из выхода *трет*-C_4H_9Cl был определен выход третичного бутильного иона, равный 2,4 ион/100 эВ, т. е. намного больше, чем было найдено ранее [101]. Коллин и Ауслос [102] сделали вывод, что низкая величина выхода третичного бутильного иона, полученная Танно и др. [101], является следствием недооценки процесса передачи заряда. В работе [101] при использовании акцепторов заряженных частиц SF_6 и CH_3NH_2 установлено, что выход осколочных ионов *трет*-$C_4H_9^+$, образующихся при радиолизе изооктана, составляет ~0,36 ион/100 эВ.

В работе [103] проведено исследование превращений иона изооктана $C_8H_{18}^{\cdot+}$, образующегося за счет «непрямой» ионизации при передаче заряда от иона $CCl_4^{\cdot+}$ к молекуле изооктана. Показано, что при непрямой ионизации радиационно-химический выход изобутана при $\varepsilon_{CCl_4} \geqslant 0,9$ ($[C_8H_{18}] \leqslant 1$ М) превосходит почти в двадцать раз выход фрагментарного иона $C_4H_9^+$, генерируемого за счет прямого действия, т. е. молекулярные ионы $C_8H_{18}^{\cdot+}$, образованные при непрямой ионизации, диссоциируют по связи С—С с большей вероятностью, чем ионы $C_8H_{18}^{\cdot+}$, образовавшиеся при взаимодействии излучения с изооктаном. Авторы работы [103] связывают наблюдаемое явление с возникновением возбужденных ионов $C_8H_{18}^{\cdot+}$. При радиолизе жидких пропана и циклогексана выходы $C_3H_7^+$ и $C_6H_{11}^+$ были получены при сравнении результатов радиолиза смесей C_3H_8—SF_6, C_6H_{12}—SF_6 и C_3H_8—SF_6—NH_3—O_2, C_6H_{12}—SF_6—NH_3—O_2. Для циклогексана и пропана определены выходы осколочных ионов $C_6H_{11}^+$ и $C_3H_7^+$, равные 0,7 ион/100 эВ [104]. В работе [105] показано, что эффект клетки при радиолизе жидких углеводородов способствует воссоединению осколков, образующихся при распаде возбужденных ионов, и приводит к тому, что распад молекулярных ионов протекает в меньшей степени.

Различие в поведении молекулярных ионов разветвленных и линейных углеводородов обусловлено бóльшей скоростью распада с разрывом С—С-связи возбужденных разветвленных ионов по сравнению с ионами линейных углеводородов. Термохимические расчеты показывают, что распад разветвленных молекулярных ионов, находящихся в основном энергетическом состоянии, сопровождается выделением тепла [106].

Ионно-молекулярные реакции

В углеводородах в газообразном состоянии обнаружено протекание ионно-молекулярных реакций нескольких типов. Это реакции передачи протона [107—109], атома водорода [107—109], гидридного иона [110, 111], реакции, связанные с разрывом и образованием С—С-связей [112], а также реакции передачи H_2 [113, 114] и H_2^- [110, 114, 115]. Тальрозе и сотр. [107, 109] показали, что экзотермические ионно-молекулярные реакции не требуют энергии активации. Реакции идут при каждом соударении ионов с молекулами [110, 112, 116].

В жидкой фазе исследование ионно-молекулярных реакций затруднено. Рассмотрим ионно-молекулярные реакции, протекание которых в жидкой фазе экспериментально обосновано. Ауслос и сотр. [117—119] показали, что при радиолизе нормальных, циклических и разветвленных углеводородов в присутствии добавки дейтерированного циклопропана $(CD_2)_3$ образуется нормальный пропан, содержащий атомы легкого водорода CD_2H—CD_2—CD_2H. В присутствии акцептора электронов (например, CCl_4 в концентрации 1% мол.) наблюдается повышение выхода $CD_2HCD_2CD_2H$, а добавка акцепторов положительных зарядов (метанола, сероводорода) понижает выход пропана, что указывает на участие поло-

жительно заряженной частицы в образовании *н*-пропана. При радиолизе эквимолярной смеси *изо*-C_5H_{12} и *изо*-C_5D_{12} в присутствии $(CD_2)_3$ образующийся пропан представлен пропанами C_3D_8 и $C_3D_6H_2$. Приведенные данные свидетельствуют о том, что образование $C_3D_6H_2$ происходит по одностадийному механизму передачи H_2 от положительного иона к циклопропану. Донором H_2 является исходный молекулярный ион. Реакцию передачи H_2 можно записать в следующем виде:

$$C_nH_{2n+2}^{\cdot+} + (CD_2)_3 \rightarrow C_nH_{2n}^{\cdot+} + CD_2HCD_2CD_2H. \quad (3.36)$$

Аналогичная реакция протекает при замене циклопропана дициклопропилметаном, низкомолекулярными олефинами (этилен, пропилен, бутилен), ацетиленом [117—119]. Максимальный выход $C_3D_6H_2$ при радиолизе системы изопентан — дейтерированный циклопропан — четыреххлористый углерод составляет ~3 мол/100 эВ [118]. При радиолизе циклогексана, содержащего $(CD_2)_3$, кроме реакции передачи H_2 происходит реакция передачи атома водорода [119].

Молекулярные ионы $RH^{\cdot+}$ могут передавать протон к добавленным веществам, молекулы которых обладают высоким сродством к протону. Реакцию передачи протона наблюдали при радиолизе систем циклогексан — ND_3 [1, 2], циклогексан — C_2H_5OD [4], метилциклопентан — ND_3 [5], изооктан — CH_3NH_2 и неопентан — CH_3NH_2 [120].

При изучении радиолиза жидкого неопентана в присутствии O_2 и CCl_4 было найдено, что добавка цикло-$C_5D_9(CD_3)$ приводит к возникновению $(CH_3)_2CDCH_2D$ и $(CH_3)_3CD$ [102]. Образование этих продуктов объясняется протеканием ионно-молекулярных реакций передачи D_2^- и D^- к *изо-* и *трет*-бутильному ионам соответственно.

Осколочные карбониевые ионы, возникающие при радиолизе разветвленных углеводородов в жидкой фазе, передают протон. Ион *трет*-$C_4H_9^+$, образующийся при радиолизе неопентана, передает протон к метиламину [120]. Уорд и Хамил [121] предложили метод определения выхода карбониевых ионов при радиолизе жидких углеводородов. Они показали, что образование простых эфиров при радиолизе жидких смесей углеводород — спирт происходит с участием карбониевого иона. В случае радиолиза смеси циклогексан — этанол циклогексилэтиловый эфир образуется по следующему пути:

$$цикло\text{-}C_6H_{11}^+ + C_2H_5OH \rightarrow цикло\text{-}C_6H_{11}\text{—}\overset{H^+}{\overset{\vdots}{O}}\text{—}C_2H_5, \quad (3.37)$$

$$цикло\text{-}C_6H_{11}\text{—}\overset{H^+}{\overset{\vdots}{O}}\text{—}C_2H_5 + \bar{e} \rightarrow цикло\text{-}C_6H_{11}\text{—}O\text{—}C_2H_5 + H. \quad (3.38)$$

Для рассмотренной системы выход карбониевых ионов $C_6H_{11}^+$ определен равным G=0,1 мол/100 эВ [121]. Наряду с рассмотренной реакцией, вероятно, протекает реакция передачи H^+ от $C_6H_{11}^+$ к молекуле спирта.

Осколочные карбониевые ионы, возникающие при радиолизе разветвленных углеводородов, не вступают в реакцию принятия гидридного иона от молекулы основного вещества, так как реакция требует затрат энергии [99, 120, 121]. Поэтому такие ионы в отсутствие добавок живут до нейтрализации электронами [99, 120]. Возбужденная частица, возникающая в результате нейтрализации, распадается с образованием атома водорода и олефина. Например, $C_3H_7^+ + \bar{e} \rightarrow C_3H_6 + H$.

Реакции положительно заряженных частиц с акцепторами

Константы скорости взаимодействия положительно заряженных частиц с акцепторами (см. табл. 3.6, 3.10) в алканах и циклоал-

Таблица 3.10

Константы скорости реакций положительных ионов $RH^{\cdot+}$ с акцепторами

Углеводород	Акцептор	$K_{Ак}$, $М^{-1}\cdot с^{-1}$
Гексан	пирен	$4\cdot10^{10}$ [125]
Циклогексан	бифенил	$\geqslant2{,}0\cdot10^{12}$ [75]
	нафталин	$(2{,}3\pm0{,}5)\cdot10^{10}$ [75]
	антрацен	$\geqslant1{,}0\cdot10^{12}$ [75]
	фенантрен	$\geqslant2{,}0\cdot10^{12}$ [75]
	бензофенон	$\geqslant2{,}5\cdot10^{12}$ [75]
	пирен	$(7\pm4)\cdot10^{11}$ [125]
Метилциклогексан	пирен	$7\cdot10^{11}$ [125]
2,2,4-Триметилпентан	пирен	$2\cdot10^{10}$ [125]

канах достаточно велики, они на порядок выше констант взаимодействия молекулярных положительных ионов с акцепторами [122—125], рассчитанных из подвижности $RH^{\cdot+}$, принятой равной подвижности неорганических ионов. Как уже упоминалось, подвижность положительного заряда высока. Ряд исследователей [122—125] это явление связывают с быстрой миграцией положительных зарядов вследствие обмена электроном между молекулярным ионом $RH^{\cdot+}$ и соседней нейтральной молекулой акцептора. Так, Бреде с сотр. [75] считают, что ароматические акцепторы, имея низкий потенциал ионизации (потенциал ионизации ароматических соединений ниже такового для насыщенных углеводородов), могут легко обмениваться электроном с $RH^{\cdot+}$.

Использование методов оптического и микроволнового поглощения при изучении кинетики, взаимодействия заряженных частиц в наносекундном диапазоне дало возможность авторам работы

[126] показать, что отрицательные ионы бифенила ($Б_2^{\cdot -}$) в циклогексане разрушаются быстрее, чем положительно заряженные ($Б_2^{\cdot +}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Busler W. R., Martin B. H., Williams F. — Disc. Farad. Soc., 1963, vol. 36, p. 102.
2. Williams F. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 3954.
3. Van Dusen W. V. — Disc. Farad. Soc., 1963, vol. 36, p. 260.
4. Buchnan J. W., Williams F. — J. Chem. Soc., 1966, vol. 44, p. 4377.
5. Slover E., D., Freeman G. R. — J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, p. 3902.
6. Scholes G., Simic M. — Nature, 1964, vol. 202, p. 895.
7. Scholes G., Simic M. et al. — Nature, 1964, vol. 204, p. 1187.
8. Thomas J. K., Johnson K., Klippert T., Lowrence R. — J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, p. 1607.
9. Schmidt W. F., Allen A. O. — Science, 1968, vol. 160, p. 301.
10. Tewari P. H., Freeman C. K. — J. Chem. Phys., 1968, vol. 51, p. 4394.
11. Minday K. M., Schmidt L. O., Davis H. T. — J. Chem. Phys., 1969, vol. 50, p. 1473.
12. Пикаев А. К., Бродский А. М. — Химия высоких энергий, 1972, т. 6, с. 224.
13. Харт Э., Анбар М. Гидратированный электрон. М., 1973.
14. Ванников А. В. — Успехи химии, 1975, т. 44, с. 1971.
15. Engels M. L., Kimmenada A. J. M. — Chem. Phys. Lett., 1976, vol. 42, p. 250.
16. Davis H. T., Brown R. G. — In: Adv. in Chem. Phys. / Eds. I. Prigogine, S. A. Rice. Wiley—Interscience, 1975, vol. 31, p. 329.
17. Schmidt W. F., Allen A. O. — J. Chem. Phys., 1970, vol. 52, p. 4788.
18. Holroyd R. A. — J. Chem. Phys., 1972, vol. 57, p. 3007.
19. Holroyd R. A., Allen A. O. — J. Chem. Phys., 1971, vol. 54, p. 5014.
20. Holroyd R. A., Dietrich B. K., Schwarz H. A. — J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, p. 3794.
21. Holroyd R. A., Thomas S., Kennedy A. — J. Phys. Chem., 1975, vol. 79, p. 2857.
22. Dodolet J. P., Freeman G. R. — Canad. J. Chem., 1972, vol. 50, p. 2667.
23. Holroyd R. A., Russel R. L. — J. Phys. Chem., 1974, vol. 78, p. 2128.
24. Bakale G., Schmidt W. F. — Chem. Phys. Lett., 1973, vol. 22, p. 164.
25. Shinsaka K., Freeman G. R. — Canad. J. Chem., 1974, vol. 52, p. 3495.
26. Schiller K., Vass Sz., Mindics J. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1973, vol. 5, p. 491.
27. Бориев И. А., Яковлев Б. С. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1975, vol. 7, p. 15.
28. Allen A. O., Gangwer T. E., Holroyd R. A. — J. Phys. Chem., 1975, vol. 79, p. 25.
29. Nuikos L., Zador E., Shiller K. Proc. 4-th Intern. Symp. of Radiat. Chem. Budapest, 1977, p. 179.
30. Балакин А. А., Бориев И. А., Яковлев Б. С. Proc. Intern. Conf. of Electron in Fluids. Banf. Canada, 1976.
31. Новиков Г. Ф., Яковлев Б. С. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1976, vol. 8, p. 517.

32. Minday R. M., Schmidt L. D., Davis H. T. — J. Chem. Phys., 1971, vol. 54, p. 3112.
33. Яковлев Б. С., Бориев И. А., Балакин А. А. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1974, vol. 6, p. 23.
34. Allen A. O., Holroyd R. A. — J. Phys. Chem., 1974, vol. 78, p. 796.
35. Dodelet J.-P., Shinsaka K., Freeman G. R. — Canad. J. Chem., 1976, vol. 54, p. 744.
36. Бориев И. А., Яковлев Б. С. — Intern. J. Phys. Chem., 1976, vol. 8, p. 511.
37. Schmidt W. F., Bakale G. — Chem. Phys. Lett., 1972, vol. 17, p. 617.
38. Bakale G., Schmidt W. F. — Z. Naturforsch., 1973, vol. 28a, p. 511.
39. Robinson M. G., Freeman G. R. — Canad. J. Chem., 1974, vol. 52, p. 440.
40. Noda S., Kevan L., Fueki K. — J. Phys. Chem., 1975, vol. 79, p. 2866.
41. Noda S., Kevan L. — J. Chem. Phys., 1974, vol. 61, p. 2467.
42. Holroyd R. A., Tauchert W. — J. Chem. Phys., 1974, vol. 60, p. 3715.
43. Holroyd R. A., Russel R. L. — J. Phys. Chem., 1974, vol. 78, p. 2128.
44. Gillis H. A., Klassen N. W., Teacher G. G., Lokan K. H. — Chem. Phys. Lett., 1971, vol. 10, p. 48.
45. Richards J. T., Thomas J. K. — Chem. Phys. Lett., 1971, vol. 10, p. 317.
46. Baxendale J. H., Bell C., Wardman P. — Chem. Phys. Lett., 1971, vol. 12, p. 347.
47. Klassen N. W., Gillis H. A., Teacher G. G. — J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, p. 3847.
48. Beck G., Thomas J. K. — Chem. Phys. Lett., 1972, vol. 13, p. 295.
49. Beck G., Thomas J. K. — J. Chem. Phys., 1972, vol. 57, p. 3649.
50. Bakale G., Tauchert W., Schmidt W. F. — J. Chem. Phys., 1975, vol. 63, p. 4470.
51. Londolt—Bernstein. Springer—Verlag, Berlin, 1951, part 1, p. 506.
52. Davis H. T., Schmidt L. D., Brown R. G. Electron in fluids / Eds. J. Jortner, N. R. Kestner. N. Y., 1973, p. 393.
53. Hummer H., Scholple W., Weber D. — J. Chem. Phys., 1976, vol. 64, p. 1253.
54. Schmidt W. F. — Canad. J. Chem., 1977, vol. 55, p. 2197.
55. Яковлев Б. С., Аметов К. К., Новиков Г. Ф. — Radiat. Phys., Chem., 1978, vol. 11, p. 219.
56. Baxendale J. H. — Canad. J. Chem., 1977, vol. 55, p. 1996.
57. Baxendale J. H., Rasburn E. J. — J. Chem. Soc., Farad. Trans., 1974, part 1, vol. 70, p. 705.
58. Böss J., Brede O., Helmstreit W. et al. Proc. 4-th Intern. Symp. Radiat. Chem. Budapest, 1977, p. 881.
59. Baxendale J. H., Keen J. P., Rasburn E. J. — J. Chem. Soc., Farad. Trans., 1974, part 1, vol. 70, p. 718.
60. Яковлев Б. С., Бориев И. А., Новиков Л. И. и др. — Radiat. Phys., Chem., 1972, vol. 4, p. 395.
61. Бориев И. А., Яковлев Б. С. — Химия высоких энергий, 1974, т. 8, с. 246.
62. Своллоу А. Радиационная химия. Под ред. И. В. Верещинского. (Пер. с англ. Н. А. Славинской, С. А. Кабакчи). М., 1976, с. 62.
63. Багдасарьян Х. С. Двухквантовая фотохимия. М., 1976, с. 5.
64. Jortner J. — Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1971, vol. 75, p. 696.
65. Nakato Yo. — J. Amer. Chem. Soc., 1976, vol. 98, p. 7203.
66. Аметов К. К., Франкевич Е. Л., Новиков Г. Ф. и др. — Canad. J. Chem., 1977, vol. 55, p. 2063.

67. Балакин А. А., Яковлев Б. С. — Химия высоких энергий, 1975, т. 9, с. 29.
68. Schuller R., Vass Sr. — Kõrp. fiz. Kut. inter. (Publs.). Budapest, 1974, 15 p.
69. Балакин А. А., Бориев И. А., Яковлев Б. С. — Химия высоких энергий, 1978, т. 12, с. 201.
70. Яковлев Б. С., Вашш С., Балакин А. А. — Химия высоких энергий, 1982, т. 16, № 2, с. 139.
71. Лукин Л. В., Яковлев Б. С. — Химия высоких энергий, 1978, т. 12, с. 125.
72. Beck G., Thomas J. K. — J. Chem. Phys., 1974, pol. 60, p. 1705.
73. Holroyd R. A. — J. Phys. Chem., 1982, vol. 86, p. 3541.
74. Brede O., Helmstreit W., Mehnert R. — Z. Phys. Chem. (DDR), 1975, vol. 250, p. 505.
75. Brede O., Helmstreit W., Mehnert R. — Chem. Phys. Lett., 1974, vol. 28, p. 43.
76. Baxendale J. H., Geelen B. P. H. M., Sharpe P. H. G. — Intern. J. Radiat .Phys., Chem., 1976, vol. 8, p. 371.
77. Wada T., Shinsaka K., Namba H. et al. — Canad. J. Chem., 1977, vol. 55, p. 2144.
78. Лукин Л. В., Яковлев Б. С. — Химия высоких энергий, 1977, т. 11, с. 419.
79. Балакин А. А., Лукин Л. В., Яковлев Б. С. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 5, с. 989.
80. Mehnert R., Brede O., Böss J., Naumann W. — In: ZFI—Mitteilungen, N 43a, 2-nd Working Meeting on Radiation Interaction, 22th—26th September, part 1, 1980, p. 167.
81. Hermann R., Brede O., Böss J., Mehnert R. — Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1980, vol. 84, p. 814.
82. Brede O., Mehnert R., Naumann W., Cserép G. — Radiat. Phys., Chem., 1982, vol. 20, N 2, p. 155.
83. Mehnert R., Böss J., Brede O. — Radiochem., Radioanal. Lett., 1979, vol. 38, N 1, p. 47.
84. Brede O., Böss J., Naumann W., Mehnert R. — Radiochem., Radional. Lett., 1978, vol. 35, p. 85.
85. Hong K. M., Noolandi J. — J. Chem. Phys., 1978, vol. 69, p. 5163; p. 5172.
86. Rice S. A., Butler P. R., Pilling M. J., Baird J. M. — J. Chem. Phys., 1979, vol. 70, p. 4001.
87. Mehnert R., Brede O., Böss J., Naumann W. — Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1979, vol. 83, p. 992.
88. Brede O., Böss J., Mehnert R., Naumann W. — In: ZFI—Mitteilungen, N 43a, 2-nd Working Meeting on Radiation Interaction, 22th—26th September, part 1, 1980, p. 151.
89. Hamill W. H. — In: Radical Ions / Eds. E. T. Kaiser, L. Kevan. Interscience, 1968, chapter 9, p. 321.
90. Mehnert R., Brede O., Böss J., Naumann W. — Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1980, vol. 84, p. 63.
91. Böss J., Brede O., Mehnert R. et al. — Radiochem., Radioanal. Lett., 1979, vol. 39, p. 353.
92. Stevenson D. P. — Radiat. Res., 1959, vol. 10, p. 610.
93. Сажинов Ю. Г., Куприянов С. Е. — Ж. физ. химии, 1962, т. 36, с. 1969.
94. Ausloos P., Gordon R., Lias S. G. — J. Chem. Phys., 1964, vol. 40, p. 1854.
95. Wodetzki C. M., McCusker P. A., Peterson P. B. — J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, p. 1045.
96. Garmichell H. H., Gordon R., Ausloos P. — J. Chem. Phys., 1965, vol. 42, p. 343.
97. Miyazaki T., Shida S. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1965, vol. 36, p. 716.

98. Miyazaki T. — J. Phys. Chem., 1967, vol. 71, p. 4282.
99. Tanno K., Shida S., Miyazaki T. — J. Phys. Chem., 1968, vol. 72, p. 3496.
100. Tanno K., Shida S. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1969, vol. 42, p. 2128.
101. Tanno K., Miyazaki T., Shinsaka K., Shida S. — J. Phys. Chem., 1967, vol. 71, p. 4290.
102. Collin G. J., Ausloos P. — J. Amer. Chem. Soc., 1971, vol. 93, p. 1336.
103. Антонова Е. А., Трощилова Т. Ф., Поволоцкая О. С. — Radiochem., Radioanal. Lett., 1983, vol. 56, p. 9.
104. Wada T., Shida S., Hatano Y. — J. Phys. Chem., 1975, vol. 79, p. 561.
105. Frank J., Rabinowitch E. — Trans. Farad. Soc., 1934, vol. 30, p. 120.
106. Williams T. F. — Trans. Farad. Soc., 1961, vol. 57, p. 755.
107. Тальрозе В. Л., Любимова А. К. — ДАН СССР, 1952, т. 86, с. 909.
108. Тальрозе В. Л., Франкевич Е. Л. ДАН СССР, 1956, т. 111, с. 376.
109. Тальрозе В. Л., Франкевич Е. Л. — В кн.: Тр. I Всесоюз. совещ. по радиац. химии. М., 1958, с. 13.
110. Munson M. S. B., Franklin J. L., Field F. H. — J. Phys. Chem., 1964, vol. 68, p. 3098.
111. Field F. H., Lampe F. W. — J. Chem. Phys., 1958, vol. 80, p. 5587.
112. Schissler D., Stevenson D. — J. Chem. Phys., 1956, vol. 24, p. 926.
113. Dolpker R. D., Ausloos P. — J. Chem. Phys., 1965, vol. 42, p. 3746.
114. Sandoval I. B., Ausloos P. — J. Chem. Phys., 1967, vol. 43, p. 127.
115. Ausloos P., Lias S. G. — J. Chem. Phys., 1964, vol. 41, p. 3962.
116. Field F. H., Franklin J. L., Lampe F. W. — J. Amer. Chem. Soc., 1956, vol. 78, p. 5697.
117. Ausloos P., Scala A., A., Lias S. G. — J. Amer. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 1583.
118. Scala A. A., Lias S. G., Ausloos P. — J. Amer. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 5701.
119. Ausloos P., Scala A. A., Lias S. G. — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 3677.
120. Tanno K., Miyazaki T., Shinsaka K., Shida S. — J. Phys. Chem., 1967, vol. 71, p. 4280.
121. Ward J. A., Hamill W. H. — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 5116.
122. Hummel A., Luthjens L. H. — J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, p. 654.
123. Zador E., Warman J. M., Hummel A. — J. Chem. Phys., 1975, vol. 62, p. 3897.
124. Zador E., Warman J. M., Hummel A. — Chem. Phys. Lett., 1973, vol. 23, p. 363.
125. DeHaas M. P., Hummel A., Infelta P. P. — J. Chem. Phys., 1976, vol. 65, p. 5019.
126. Ende Van den C. A. M., Nyikos L., Warman J. M., Hummel A. — Radiat. Phys. Chem., 1980, vol. 15, N 2—3, p. 273.

Глава 4

ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ ПРИ РАДИОЛИЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

4.1. ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ ИОН-ЭЛЕКТРОННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ

В жидких алканах подавляющая часть заряженных частиц, генерируемых излучением с малой линейной потерей энергии, существует в виде изолированных ион-электронных пар, быстро рекомбинирующих в результате сильного кулоновского взаимодействия [1—3].

Среднее время жизни ион-электронной пары относительно первичной парной рекомбинации можно оценить из выражения [2]

$$\tau_{п.р} = \frac{\varepsilon_{ст} r^3}{3e\mu}, \qquad (4.1)$$

где $\tau_{п.р}$ — время парной рекомбинации; $\varepsilon_{ст}$ — статическая диэлектрическая постоянная среды; r — расстояние между электроном и положительным молекулярным ионом в момент рождения пары; e — заряд электрона; μ — сумма подвижностей заряженных частиц пары.

В алканах при подвижностях электрона и положительного иона порядка $7 \cdot 10^{-6}$ м²/В·с и $r_{средн} = 700$ нм [4] величина $\tau_{п.р}$ составляет $2 \cdot 10^{-11}$ с. В действительности процессы ионизации приводят к распределению пар по начальному разделяющему расстоянию r. Так как истинное распределение $f(r)$ неизвестно, то в оценке величины $\tau_{п.р}$ наблюдаются различия в зависимости от выбранного вида $f(r)$.

Согласно Хэмиллу [5], время жизни ион-электронных пар меньше 10^{-13} с, тогда как из расчета Фуэки [6] время жизни пар может достигать 10^{-9} с. Часто распределение ион-электронных пар по времени жизни находят, используя метод акцепторов зарядов. Было получено, что половина возникших пар рекомбинирует уже за время $\leqslant 3 \cdot 10^{-11}$ с [4, 7]. Доля заряженных частиц (P), избежавших рекомбинации и вышедших в объем, может быть записана выражением

$$P = \int_0^\infty f(r) \exp(-r_c/r)\, dr \qquad (4.2)$$

и вычислена для данного вида $f(r)$ и известных значений r_c — радиуса Онзагера. В алканах $r_c \approx 30$ нм. Выход разделенных ($G_{с.и}$ — свободные ионы) зарядов измерен для большего числа углеводородов [8, 9]. Найдено, что при радиолизе жидких *н*-алканов величина $G_{с.и}$ составляет 2—3% от определяемого общего выхода ионизации (4,5±0,5 ион/100 эВ) [10, 11], а в разветвленных алканах достигает ~20% [9, 12]. Это различие должно определяться диэлектрической постоянной жидкости и средней величиной пробега электрона при ионизации. Величина $\varepsilon_{ст}$ почти одинакова для всех алканов, тогда как средняя величина пробега (или пропорциональная ей средняя длина термализации) электрона выше в среде с высокосимметричной структурой, характерной для разветвленных алканов [4, 12].

Большое внимание в работах, освещающих вопросы образования возбужденных состояний углеводородов при первичной электрон-катионной рекомбинации, отводится выяснению вероятности образования синглетных возбужденных состояний. Этот интерес обусловлен высокой химической активностью и достаточно большим временем жизни молекул в возбужденном триплетном состоянии. Расчеты, проведенные Маги и Янгом [1, 13] в предположении, что первоначальное состояние возникающей электрон-катионной пары является синглетом и в пределах временной шкалы первичной рекомбинации не происходит спиновой релаксации, дают величину G_T/G_S от нуля для шпоры, содержащей одну ионную пару, до трех для шпоры (или кластера), содержащей бесконечное число ионных пар. Близкие результаты были получены Аткинсом и Ламбертом [14].

Экспериментальные измерения выхода возбужденных S_n- и T_n-состояний, возникающих при ион-электронной рекомбинации, выполнены в основном методом импульсного радиолиза в микро- и наносекундном интервале с использованием добавок ароматических соединений в качестве акцепторов возбуждения и акцепторов зарядов. Измеренная величина отношения G_T/G_S колеблется в пределах 1—2. Эти результаты были получены при изучении спектров люминесценции и спектров поглощения анион-, катион-радикалов и триплетных молекул ароматических добавок [15—17].

В обзоре Томаса [15] проведен анализ работ по наблюдению кинетики исчезновения оптического поглощения анионов ароматических добавок (антрацена, бифенила, 9,10-дифенилантрацена) в циклогексановых растворах. В наносекундной области спад интенсивности поглощения анионов идентичен росту поглощения триплетов исследуемых добавок. Концентрационная зависимость радиационного выхода анионов добавки совпадает с концентрационной зависимостью выхода возбужденных триплетных состояний добавки. Это сопоставление необходимо проводить для различных времен, т. е. для начальной (сразу после конца импульса) концентрации анионов и для предельной (при нарастании во времени) концентрации триплетов.

Эксперименты в пикосекундном диапазоне показывают, что во временном интервале до 200 пс после импульса (при $\tau_{имп} = 30 \div 40$ пс) не происходит образования триплетов добавок. В то же время по спектрам флуоресценции было идентифицировано появление возбужденных синглетных состояний. На выход синглетов в пикосекундном диапазоне не оказывают влияния добавки акцеп-

торов электронов, таких, как N_2O и SF_6 [15]. В наносекундном диапазоне ~80% триплетов ароматической добавки наблюдается в пределах ~1 нс после конца 10 наносекундного импульса (так называемые «быстрые триплеты») и 20% образуется в течение ~100 нс после импульса («медленные триплеты») [16, 18—22]. В присутствии акцепторов электронов (CCl_4) и положительно заряженных частиц (CH_3OH) в циклогексановых растворах наблюдается снижение выходов триплетов нафталина.

Образование триплетов в ряде работ связывают с возможностью поворота спина при рекомбинации заряженных частиц, при внутренней конверсии или при взаимодействии со вторичными электронами.

Томас и сотр. [23] установили, что в циклогексановом растворе нейтрализация анионов нафталина катионом нафталина приводит к образованию медленных триплетов нафталина. Кроме того, медленные триплеты (а наряду с ними и синглеты) образуются при рекомбинации катионов нафталина и электронов. Доказательством возникновения триплетов из заряженных частиц являются следующие данные: 1) закись азота понижает выход медленных триплетов и анионов растворенного вещества; 2) зависимости выходов анионов и триплетов от концентрации ароматической добавки похожи; 3) кинетика гибели аниона и роста триплета одинакова.

Томас также предположил, что ~70% быстрых триплетов могут быть образованы путем прямого возбуждения электронами и (или) при очень быстром (вероятно, в треке или паре) процессе рекомбинации. Томас и Мани [24] заключили, что ~20% триплетов из растворенного вещества (антрацена) в циклогексановом растворе не имеют своими прямыми предшественниками заряженные частицы, так как добавка акцепторов заряженных частиц не снижает выход триплетов ниже определенного значения. Основное количество триплетов, по данным Своллоу и Ланда [18], получается непосредственно за счет нейтрализации ионов растворенного вещества или через промежуточное синглетное состояние. Время жизни триплетных состояний оценивается ~10^{-6} с.

Херман, Бреде, Бёс и Менерт [25] исследовали образование синглетных состояний в растворенном веществе при облучении 2 нс импульсами электронов жидких алканов. В качестве растворенного вещества использовали нафталин и бифенил. При концентрации нафталина в алкане (циклогексан, декалин, *н*-гептан, *н*-декан) ниже, чем 10^{-3} М, наблюдается быстрое образование синглета нафталина, при более высоких концентрациях появляется дополнительная медленная эмиссия. Авторы связывают быструю эмиссию с передачей возбуждения от растворителя к растворенному веществу, а медленную — с протеканием различных ион-рекомбинационных реакций. На медленную эмиссию оказывает влияние добавка акцептора электронов CCl_4, SF_6, при этом добавка в количестве 10^{-2} М полностью снимает медленное свечение. Такой же эффект наблюдается в присутствии этилбромида,

циклогексилбромида, закиси азота и двуокиси углерода — акцепторов электронов.

Интенсивность эмиссии синглета нафталина при постоянной его концентрации ($2 \cdot 10^{-4}$ М) зависит от использованного растворителя. Относительная интенсивность коррелирует с величиной квантового выхода флуоресценции углеводорода.

Исследование влияния магнитного поля на флуоресценцию ряда ароматических соединений при импульсном и стационарном облучении растворов этих соединений в алканах (сквалане, циклогексане) и бензоле [26—28] показало, что при малых временах катион-анионной рекомбинации ($t \leqslant 50$ нс) спиновая корреляция ионных пар сохраняется, и образуются только синглетные возбужденные состояния добавки. При временах рекомбинации, бо́льших 50 нс, происходит синглет-триплетная конверсия ионных пар, связанная с потерей спиновой корреляции вследствие сверхтонкого взаимодействия между неспаренным электроном и ядром иона добавки.

При исследовании влияния внешнего магнитного поля на модуляцию радиолюминесценции облученных растворов *п*-терфенила, ди-2,5(4-бутилфенил)-1,3,4-оксадиазола и 2,5-дифенил-1,3-оксазола в бензоле и циклогексане, метилциклогексане и полистироле был сделан аналогичный вывод [29]. Ошибка в величине отношения G_T/G_S только за счет инверсии спина при катион-анионной рекомбинации для растворов флуорена в циклогексане составляет ~10% [30]. Некоторые авторы считают, что значение отношения G_T/G_S в алканах не может превышать единицу [26—28]. В недавней работе [31] японские исследователи уточнили полученные ранее результаты. При времени, меньшем 5 нс, образование триплетов в циклогексановых растворах бифенила и пирена невелико из-за малой потери спиновой корреляции. При временах выше 20 нс отношение скорости образования триплетных состояний к скорости исчезновения соответствующего аниона остается неизменным.

Прямые измерения выхода возбужденных синглетных состояний были проведены методом сравнения интенсивности флуоресценции исследуемых алканов, возбуждаемой β-частицами ^{85}Kr ($E_{макс}=0{,}67$ МэВ), с интенсивностью флуоресценции бензола [31], использованного в качестве эталона (G_S(бензола)$=1{,}5$ мол/100 эВ). Измерялся суммарный выход S_n-состояний, возникающих в результате первичной ион-электронной рекомбинации $RH^{+}+\bar{e}$ и прямом возбуждении.

С другой стороны, был проведен расчет «прямых» S_n-возбужденных состояний, основанный на сравнении кинетики тушения флуоресценции, наблюдаемой при радиолизе и фотолизе [33]. Из зависимости интенсивности флуоресценции бициклогексила, возбуждаемой β-частицами ^{85}Kr или светом ($\lambda_{возб}=184{,}9$ нм), от концентрации тушителей — электронно-акцепторных добавок (перфтордекалина, перфторметилциклогексана) — было найдено, что только около 10% флуоресцентного состояния бициклогексила

образуется путем прямого возбуждения, тогда как 90% имеют ионных предшественников. Было рассчитано также отношение $G_T/G_S \simeq 0,1$ (с верхним пределом $G_T/G_S = 0,25$). Полученные Липским и Вальтером [33] значения G_T/G_S, вероятно, отражают первоначальное соотношение количества триплетов и синглетов бициклогексила, образующихся вследствие очень быстрой рекомбинации ион-электронных пар.

Томас [15] получил значение G_S в циклогексане, равное 1,2, при исследовании зависимости интенсивности флуоресценции 9,10-дифенилантрацена (акцептора синглетного возбуждения) от его концентрации в растворе при импульсном радиолизе с длительностью импульса 60 пс.

Этот результат очень близок к значению для циклогексана, найденному Липским (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Выход возбужденных состояний в алканах, мол/100 эВ [32]

Углеводород	G_S	G_T
Додекан	3,3—3,9	
Гексадекан	3,3—3,9	
2,3-Диметилбутан	1,3	
Циклогексан	1,4—1,7	0,7*
Метилциклогексан	1,9—2,2	
Бициклогексил	3,5	0,8
Цис-декалин	3,4	

* Величина G_T определена при исследовании интенсивности флуоресценции ароматической добавки — антрацена [16].

Следует отметить, что прямое измерение флуоресценции [33] возможно для углеводородов, флуоресценция которых в условиях возбуждения высокоэнергетическими электронами и светом с $E_{h\nu} \approx IP$ имеет достаточную интенсивность. Приведенные в табл. 4.1 цифры, по мнению авторов работ [34, 35], относятся только к S_1-состоянию и, следовательно, в ряде случаев могут не отражать действительного характера образующихся возбужденных состояний. Оценка времени жизни возбужденных синглетных состояний, проведенная по исследованию флуоресценции алканов ($E_{h\nu,возб} \leqslant IP$), дает величину 10^{-10}—10^{-9} с [32, 35—37]. Аналогичные значения получены для ряда алканов при их облучении рентгеновскими лучами [38] и β-частицами [33], что свидетельствует об идентичности возбужденных состояний, ответственных за флуоресценцию.

В литературе отсутствуют данные по прямому измерению выхода триплетных состояний алканов, что связано с трудностями исследования оптического поглощения триплетов в удобной для наблюдения области спектра и малой величиной квантовых выходов люминесценции алканов.

Энергии возбуждения синглетных и триплетных уровней алканов намного превышают энергию разрыва С—С- и С—Н-связей ($\leqslant$4,5 эВ), и, следовательно, распад молекул с разрывом этих связей может происходить из обоих (S и T) возбужденных состояний.

4.2. ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ ПРЯМОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Процессы прямого возбуждения приводят к появлению возбужденных молекул алканов с энергией $E_{возб}$, превышающей потенциал ионизации, и с $E_{возб}$, меньшей потенциала ионизации. Это обусловлено тем, что вторичные электроны имеют слишком широкий энергетический спектр: от E тепловой до E, близкой к энергии первичной ионизирующей частицы.

Низковозбужденные состояния

При взаимодействии электронов с $E < IP$ в алканах только небольшое число молекул может переходить в возбужденные состояния [16, 39, 40], поскольку низкоэнергетические электроны теряют свою энергию в основном на возбуждение колебательных уровней [2, 16, 41]. Количественная оценка выхода прямых S- и T-возбужденных состояний при радиолизе алканов затруднена вследствие наложения процессов внутренней конверсии сверхвозбужденных состояний в низшие возбужденные состояния (время внутренней конверсии $\tau_{в.к}$ имеет порядок 10^{-11}—10^{-13} с) и интеркомбинационной конверсии переходов $S_n \rightarrow T_n$, а также вследствие образования молекул алканов в низших возбужденных состояниях при ион-электронной рекомбинации.

Рассмотрим подробнее состояния возбуждения, возникающие при воздействии света на алканы. Порог поглощения света насыщенными углеводородами лежит около 7—8 эВ. В работе [42] считается, что первая полоса поглощения алканов обусловлена σ—σ*-возбуждением электронов С—С-связи, а С—Н-связь начинает поглощать свет с $\lambda \leqslant 143$ нм. Авторы работ [31, 43] полагают, однако, что первая полоса поглощения обусловлена ридберговскими переходами на орбитали $3s$- и $3p$-типа. Переход осуществляется с двух близлежащих молекулярных орбиталей: $1e_g$ и $3a_{1g}$ [33]; $1e_g$ — молекулярная орбиталь — С—Н-сильносвязывающая и С—С-разрыхляющая, в то время как $3a_{1g}$-орбиталь — С—Н-слабосвязывающая и С—С-сильносвязывающая. Автор работы [35] полагает, что в действительности наблюдается сопряжение двух видов переходов.

Спектры сильно разветвленных насыщенных углеводородов обнаруживают сдвиг края полосы поглощения в длинноволновую сторону по сравнению со спектрами линейных углеводородов из-за понижения энергии первого возбужденного состояния [44]. Алкилциклогексаны, как и сильноразветвленные алканы, обнаруживают поглощение в более длинноволновой области спектра, чем соответствующие линейные алканы. В работе [42] установлено, что циклоалканы C_3—C_8 начинают поглощать свет с длиной волны ~175 нм.

Флуоресценция углеводородов характеризуется следующими особенностями. При возбуждении флуоресценции светом с разной длиной волны спектр ее не меняется, но квантовый выход умень-

шается с уменьшением длины волны возбуждающего света. Спектры флуоресценции насыщенных углеводородов смещены относительно спектра их поглощения на 0,7—1,8 эВ [35]; при этом с ростом числа атомов углерода положение максимума остается неизменным, а квантовый выход флуоресценции возрастает (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Времена жизни возбужденных состояний и квантовые выходы флуоресценции (жидкая фаза, 147 нм) [34, 35, 46]

Соединение	$10^9 \cdot t$, с	$10^4 \cdot \Phi_f$	Соединение	$10^4 \cdot \Phi_f$
н-Пентан	0,3	0,6	2-Метилпентан	0,001
н-Гептан	6	7	3-Метилгексан	0,007
н-Нонан	15	15	4-Метилнонан	0,028
н-Ундекан	—	28	2-Метилундекан	0,036
н-Гексадекан	50	44		

Считается, что это увеличение выхода флуоресценции обусловлено существенным уменьшением скорости некоторых безызлучательных процессов [34, 35, 45].

С ростом числа атомов углерода в молекуле возрастает время жизни возбужденных состояний вследствие делокализации электронного возбуждения по большей длине цепи. В разветвленных алканах эмиссионный спектр имеет «красный» сдвиг. Так, все исследованные *н*-алканы излучают при ~207 нм, а 2-метилбутан — при 233, 2-метилгексан — при 223, 2-метилоктан — при 217 нм [35]. Разветвленность увеличивает изменение межъядерных расстояний в возбужденном состоянии, что приводит к увеличению скорости безызлучательных переходов и соответственному уменьшению квантового выхода флуоресценции (см. табл. 4.2) [34, 45]. Для незамещенных циклоалканов флуоресценция наблюдается только для циклогексана [34, 45] (при 201 нм с квантовым выходом $8{,}8 \cdot 10^{-3}$ и $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ при возбуждении светом 165 и 147 нм).

Исследование фотолиза линейных и разветвленных алканов в жидкой фазе проводилось в ряде работ [46—51]. Установлено, что первичные процессы подобны процессам, наблюдаемым в газовой фазе (табл. 4.3 и 4.4). Однако вторичная фрагментация возбужденных молекул, образованных в первичном процессе, в жидкой фазе протекает в меньшей мере, чем в газовой фазе.

Как и в газовой фазе, для разветвленных алканов в жидкой фазе образование водорода не имеет большого значения (см. табл. 4.4); выходы процессов, протекающих с разрывом С—С-связи и образованием молекулярных углеводородных продуктов, больше в жидкой фазе, чем в газовой, но относительные вероятности процесса в этих двух случаях примерно одинаковы (см. табл. 4.4).

При фотолизе жидкого циклогексана (облучение светом с $\lambda = 147$ нм) квантовый выход водорода, как и в газовой фазе, близок к единице [54, 55]. При исследовании фотолиза изооктана ($\lambda = 147$ и 160—180 нм) в конденсированной фазе в интервале

Таблица 4.3

Квантовые выходы первичных молекулярных углеводородных продуктов при фотолизе *н*-пентана при облучении светом 147 нм в газовой и жидкой фазах [47, 52]

Продукт фотолиза	Газ	Жидкость
CH_4	0,01	0,01
C_2H_6	0,048	0,05
C_3H_8	0,053	0,06
H_2	0,65±0,1	0,70

Таблица 4.4

Квантовые выходы первичных молекулярных углеводородных продуктов при фотолизе 2,2,4-триметилпентана в газовой и жидкой фазах [47, 52, 53]

Продукты фотолиза	Газ		Жидкость
	147 нм	123,6 нм	147 нм
CH_4	0,063	0,066	0,17
изо-C_4H_{10}	0,190	0,225	0,36
нео-C_5H_{12}	0,029	0,034	0,05
H_2	~0,100	—	0,08

173—373 К установлено [51], что отношение выходов продуктов фотолиза с ростом температуры почти не меняется, однако общий квантовый выход становится больше единицы.

Согласно оптическим правилам отбора [56], при фотолизе углеводородов возбуждаются практически только синглетные возбужденные состояния (вероятность возбуждения светом триплетных состояний органических молекул, не содержащих тяжелых атомов, равна ~10^{-5}) [56]. Теоретические расчеты [57, 58] показали, что скорость интеркомбинационной конверсии для алканов, особенно в конденсированной фазе, велика ($K \sim 10^{10}$—10^{11} с$^{-1}$). Из работ по флуоресценции алканов [34, 45, 59] следует, что излучательная дезактивация возбужденного синглетного состояния сопровождается процессами безызлучательной дезактивации (в том числе химическими процессами). Общая константа скорости дезактивации уменьшается почти линейно с увеличением длины цепи углеводорода.

В работе [50] изучался фотолиз жидкого изооктана светом $\lambda = 147$ нм в присутствии 1,3-циклогексадиена, который является акцептором триплетных состояний донора и претерпевает в триплетном состоянии фотохимическую димеризацию [60]. Димер 1,3-циклогексадиена был обнаружен, однако квантовый выход его не превышает 0,005. Это показывает, что вероятность интеркомбинационной конверсии в изооктане мала. Эффекты снижения квантовых выходов продуктов фотолиза изооктана в результате акцептирования радикалов и переноса энергии возбуждения на молекулы добавок (CCl_4, $C_6H_{13}Cl$ и C_8F_{16}, O_2, *цикло*-C_6H_8) позволяют предполагать [48, 50] наличие двух возбужденных состояний изо-

октана, приводящих к одним и тем же продуктам по механизмам молекулярного и радикального распада молекул изооктана. О наличии, по крайней мере, двух электронно-возбужденных состояний *н*-гексана, из которых происходит образование водорода, свидетельствует также уменьшение квантового выхода до постоянной величины 0,65 при добавлении SF_6 по сравнению с наблюдаемым при фотолизе чистого *н*-гексана [49]. Установлено, что при фотолизе углеводородов водород отщепляется в виде молекул или атомов.

На основании измеренных квантовых выходов продуктов фотолиза алканов в газовой и жидкой фазах при $\lambda_{возб}$ в области 58,4—190 нм в настоящее время считают [52], что по молекулярному пути распадаются главным образом молекулы, находящиеся в низших синглетных возбужденных состояниях: *н*-алканы и циклоалканы распадаются с образованием H_2 и олефинов, изоалканы — с образованием молекулярных продуктов распада по С—С-связи. При энергии фотонов 8,5 эВ наблюдается распад сложных молекул с разрывом двух химических связей, а при повышении энергии возбуждающего фотона наблюдается увеличение квантового выхода продуктов, образование которых связано с радикальным путем распада возбужденных молекул алканов [61].

Авторы работ [57, 58] пришли к выводу, что синглетные возбужденные состояния алканов способны распадаться с отщеплением молекулярного водорода непосредственно в первичном акте, а триплетные состояния образуют атомарный водород и свободный радикал по механизму предиссоциации.

Плотников и Овчинников [62] оценили вероятность радикального распада (с образованием атома водорода и радикала $\dot{R}$) возбужденной молекулы алкана. Авторы считают, что радикальный распад с заметной вероятностью протекает из триплетного состояния. Скорость распада из *T*-состояния с отрывом атома водорода на пять порядков выше, чем из *S*-возбужденного состояния, хотя отрыв H_2 (молекулярный путь) из *T*-состояния имеет также некоторую вероятность. Действительно, в работе [63] показано, что при образовании высоковозбужденных триплетных состояний 1,2-дифенилэтана наряду с атомарным отщеплением водорода происходит и молекулярное с квантовым выходом $\sim 10^{-2}$. Снижение квантового выхода водорода с ростом разветвленности углеводородов объясняется [64, 65] уменьшением числа групп $>CH_2$ и $>CH—CH<$, из которых происходит отщепление молекулы водорода [66], и более эффективным расходованием поглощаемой энергии на процессы, идущие с разрывом связи С—С. Ослабление этой связи обусловлено ее пространственным напряжением в основном и возбужденном состояниях из-за боковых групп. Оно

приводит к уменьшению диссоциативного времени жизни процесса разрыва С—С-связи (об этом свидетельствует уменьшение квантового выхода флуоресценции алканов с ростом разветвленности (см. табл. 4.2)) и, следовательно, к увеличению выхода процессов, идущих с разрывом этой связи.

Сверхвозбужденные состояния

Авторы работ [61, 67—69] считают, что в алканах основным путем нейтрального возбуждения под действием ионизирующего излучения являются переходы в сверхвозбужденные (СВ) состояния. На основании оптического приближения, разработанного Платцманом [69], образующиеся СВ-состояния представляют собой высоковозбужденные синглетные состояния молекул.

Причиной появлений СВ-состояний является, по мнению ряда авторов [16, 68, 70], переход одного или нескольких внутренних электронов молекулы на возбужденные или ионизационные уровни. СВ-состояния характеризуются малым временем жизни — $\tau \leqslant 10^{-12}$—10^{-13} с (хотя часть СВ-состояний некоторых молекул может быть относительно устойчива и имеет $\tau \geqslant 10^{-12}$ с [67]). СВ-состояния исчезают в конкурирующих процессах автоионизации и диссоциации. За счет процесса автоионизации образуется большинство ионов в радиолизуемом углеводороде [69], тогда как диссоциация молекул из СВ-состояний дает нейтральные фрагменты молекулярного и радикального характера в основном и (или) возбужденном состояниях [16, 52, 67, 68, 71]. Шида и Хатано [71] считают на основании анализа влияния различных добавок на радиационные выходы стабильных продуктов при радиолизе протонированных и дейтерированных углеводородов (бутана и пропана) и их смесей, что значительная часть возбужденных атомов водорода образуется при диссоциации СВ-состояний.

Приближенный расчет абсолютного энергетического выхода СВ-состояний, не претерпевших автоионизацию, был выполнен для ряда углеводородов с помощью оптического приближения. Для газовой фазы это значение составляет $\sim 0,8$ мол/100 эВ и почти постоянно для различных углеводородов [71].

Сверхвозбужденные состояния могут исчезать также в результате процессов изомеризации, безызлучательной конверсии в низшие возбужденные состояния, флуоресценции, в столкновениях с невозбужденными молекулами углеводорода. Перечисленные процессы могут конкурировать с процессами автоионизации и диссоциации только в случае долгоживущих СВ-состояний с $\tau > 10^{-12}$ с [16, 67]. Исключение составляет процесс изомеризации, имеющий тот же порядок скорости, что и процесс автоионизации.

Особенности разложения молекул в СВ-состояниях выявлены при изучении фотолиза *н*-алканов, изоалканов и циклоалканов фотонами с энергией выше потенциала ионизации [52].

1. Общий квантовый выход процессов распада с образованием водорода (или дейтерия) и легких углеводородных фрагментов растет с повышением энергии возбуждающего фотона; при этом

выход образования водорода становится ниже и компенсируется повышением выхода других процессов, например образованием легких фрагментов.

2. Переход от газовой фазы к жидкой не влияет на вероятность процессов образования фрагментов в *н*-алканах, тогда как и в изоалканах при сохранении общей величины относительной вероятности наблюдается изменение соотношения выходов различных фрагментов.

3. Для гомологического ряда *н*-алканов C_5—C_{11} вероятность образования легких фрагментов, включающих разрыв связи С—С

Таблица 4.5

Пути разложения СВ-состояний *н*-гексана ($E_{h\nu}=10{,}0$ эВ) [52]

Углеводородные фрагменты	Расщепляемая связь	Относительный процент
→ CH_4—C_5H_{10}	1—2	11
→ CH_2—C_5H_{12}	1—2	3
→ C_2H_6—C_4H_8	2—3	28
→ C_2H_4—*н*-C_4H_{10}	2—3	32
→ C_3H_8—C_3H_6	3—4	26

Таблица 4.6

Значения G_S^0/G_S^B и G_S^0

Вещество	G_S^0/G_S^B	G_S^0
Циклогексан	0,9—1,1	1,4—1,7
Метилциклогексан	1,2—1,4	1,9—2,2
Додекан	2,1—2,5	3,3—3,9
Гексадекан	2,1—2,5	3,3—3,9
Цис-декалин	2,2	3,4
Бициклогексил	2,25	3,5

в положении 1—2 (первичной связи), оказалась минимальной (табл. 4.5 для *н*-гексана), фрагментов, включающих разрыв в положении 2—3,— равновероятной и фрагментов, включающих разрыв связи С—С в положении 3—4, составляет 1/2 от вероятности разрыва С—С-связи в положении 2—3.

4. При образовании CH_4 в разветвленных алканах имеет место перенос атома водорода (третичного и вторичного с наибольшей вероятностью и с минимальной вероятностью первичного).

Рис. 4.1. Зависимость квантового выхода флуоресценции (*1*), относительных квантовых выходов атомов водорода (*2*) и молекулярного водорода (*3*) от энергии квантов света при фотолизе *н*-гексана

На рис. 4.1 в качестве примера приведена зависимость квантового выхода флуоресценции и относительных квантовых выходов атомов Н и молекул H_2 из *н*-гексана от энергии квантов облучающего света [72]. Из рисунка следует, что при повышении энергии квантов выход атомов Н растет, а выход молекул H_2 падает. Выход флуоресценции также падает.

В настоящее время невозможно оценить прямой вклад СВ-состояний в выход конечных продуктов радиолиза углеводородов.

Радиационно-химические выходы возбужденных синглетных состояний при радиолизе алканов

Как уже упоминалось, при действии ионизирующего излучения одновременно происходит образование ион-электронных пар и нейтральных синглетных возбужденных состояний. Нейтральные возбужденные состояния S_n с определенной вероятностью переходят в состояние S_1, которое флуоресцирует [32]. Нейтрализация зарядов в ион-электронных парах приводит к образованию нейтральных возбужденных состояний [33], синглетных и триплетных. В случае линейных и циклических предельных углеводородов выход свободных ионов мал (0,1—0,2 ион/100 эВ), и поэтому выход возбужденных состояний, возникающих при их нейтрализации, также мал. Общий выход возбужденных синглетных состояний с хорошей степенью приближения можно записать в виде

$$G_S{}^0=G_S{}^*+G_S{}^+,$$

где $G_S{}^*$ — выход первичных синглетных возбужденных состояний; $G_S{}^+$ — выход синглетных состояний, имеющих предшественниками заряженные частицы (ион-электронные пары). Так как квантовый выход флуоресценции определяется той частью S_1-состояний, для которой процесс дезактивации энергии возбуждения происходит в результате излучательного перехода, то определение $G_S{}^0$ связывается с числом фотонов, испускаемых S_1-состояниями при поглощении энергии в 100 эВ.

Проводя измерение интенсивности флуоресценции для излучающего углеводорода и для стандарта, можно получить соотношение

$$G_S{}^0/G_S{}^{\text{ст}}=(I_0/I_{\text{ст}})\,(\Phi_f{}^{\text{ст}}/\Phi_f{}^0),$$

где $G_S{}^0$ и $G_S{}^{\text{ст}}$ — радиационно-химические выходы синглетных состояний в изучаемом и стандартном веществах; $\Phi_f{}^{\text{ст}}$ и $\Phi_f{}^0$ — квантовые выходы флуоресценции в стандартном и изучаемом веществах; I_0 и $I_{\text{ст}}$ — интенсивности флуоресценции исследуемого и стандартного углеводорода. В качестве стандартного вещества используется бензол, для которого надежно определен выход флуоресценции $\Phi_B=0{,}032$ и радиационно-химический выход возбужденных синглетных состояний $G_S{}^B=1{,}5$ мол/100 эВ. В табл. 4.6 приведены соответствующие значения для ряда углеводородов.

Для разделения $G_S{}^0$ на составляющие части необходимо провести радиолиз алканов в присутствии акцептора электронов, чтобы предотвратить образование $G_S{}^+$. В присутствии добавки, которая эффективно захватывает электроны и участвует в реакции тушения нейтральных возбужденных состояний, будут снижаться как $G_S{}^*$, так и $G_S{}^+$. Радиационно-химический выход синглетных состояний в этом случае записывается в виде

$$G_S=[G_S{}^*+G_S{}^+(1-P^+)](1-P^*), \tag{4.3}$$

где P^* — вероятность тушения S_1-состояния алканов; P^+ — вероятность акцептирования электронов добавкой; $G_S{}^*$ и $G_S{}^+$ — ра-

диационно-химические выходы в отсутствие добавки; $(1-P^*)$ можно определить из зависимости флуоресценции от концентрации добавки. Квантовый выход флуоресценции равен

$$\Phi_f = \Phi_f^0 (1-P^*). \tag{4.4}$$

Для электронов, захваченных акцептором, при концентрации ниже 0,1 *M* P^+ можно представить в виде

$$P^+ = (\alpha C)^{0,5}/1 + (\alpha C)^{0,5}, \tag{4.5}$$

где C — концентрация акцептора; α — коэффициент захвата электронов. Конечное выражение в этом случае имеет вид

$$\frac{1}{1-(G_S/G_S^0)(\Phi_f^0/\Phi_f)} = \frac{1}{G_S^+/G_S^0}\left[1+(\alpha C)^{0,5}\right]. \tag{4.6}$$

Измерение интенсивностей люминесценции при радиолизе и фотолизе позволяет определить G_S/G_S^0 и Φ_f^0/Φ_f, а исследование в зависимости от концентрации акцептора — G_S^+/G_S^0. Так как

$$G_S^+ \leqslant G_{\text{и.п}} P_S,$$

где $G_{\text{и.п}}$ — выход ион-электронных пар и P_S — вероятность образования возбужденных молекул за счет нейтрализации, то

$$P_S \geqslant G_S^+/G_{\text{и.п}}.$$

Для бициклогексила $P_S \geqslant 0{,}8 \pm 0{,}1$.

В разделе, рассматривающем радиолиз изооктана, будут подробно рассмотрены сравнительные процессы радиолиза и фотолиза изооктана, позволяющие определить выход G_S^*, т. е. выход первичного синглетного состояния возбуждения молекул изооктана.

Войнарович и Фёльдияк [73], изучая фотолиз и радиолиз циклоалканов C_3—C_6, подошли иным путем к получению значений выходов возбужденных синглетных состояний углеводородов. Для расчета они использовали выражение

$$\Phi(H_2)_{\text{мономол}} = \Phi(\text{олефин}) - \frac{K_{\text{дисп}}}{K_{\text{рек}}}\,\Phi(\text{димер}), \tag{4.7}$$

где Φ — квантовый выход, а $K_{\text{дисп}}/K_{\text{рек}}$ — отношение констант скоростей реакций диспропорционирования и рекомбинации. Так как в результате фотолиза могут возникать радикалы со свободной валентностью как у первичного, так и у вторичного углеродных атомов, то для расчетов использованы средние значения отношений констант. Независимость квантового выхода $\Phi(H_2)_{\text{мономол}}$ от энергии фотонов в интервале 7,6—10 эВ показывает, что возникающие синглетные состояния возбуждения S_n быстро переходят в S_1-состояние без химического превращения. Исследование процессов образования водорода при радиолизе жидких углеводородов проводили с использованием дейтерированных углеводородов [74, 75]. Определение выходов алканов и

димеров позволило рассчитать радиационно-химический выход образования водорода за счет мономолекулярного распада:

$$G(H_2)_{\text{мономол}} = G(S)\,\Phi(H_2)_{\text{мономол}}, \tag{4.8}$$

где $G(S)$ включает как низкие состояния возбуждения S_1, так и более высокие S_n. Некоторые косвенные соображения позволяют предположить, что $G(S)$ в основном относится к S_1-состоянию. В табл. 4.7 приведены значения $K_{\text{дисп}}/K_{\text{рек}}$, $G(H_2)_{\text{мономол}}$ и $G(S)$

Таблица 4.7

Квантовые и радиационно-химические выходы образования H_2 по мономолекулярному пути, $K_{\text{дисп}}/K_{\text{рек}}$ для радикалов и величины радиационно-химических выходов возбужденных состояний

Алкан	$\Phi(H_2)_{\text{мономол}}$	$K_{\text{дисп}}/K_{\text{рек}}$	$G(H_2)_{\text{мономол}}$	$G(S)$
Пропан	0,76	0,7	1,4	1,18±0,5
н-Бутан	0,59	—	1,6	1,9±0,7
н-Пентан	0,82	0,9	1,4	1,7±0,6
н-Гексан	0,9	1,08	1,48	1,6±0,5
н-Гептан	0,9	1,0	1,31	1,5±0,5
н-Октан	0,92	1,0	1,4	1,5±0,6
Циклопентан	0,88	1,0	1,6	1,8±0,5
Циклогексан	0,86	1,1	1,3	1,5±0,4
Циклогептан	0,84	0,9	1,3	1,6±0,6
Циклооктан	0,52	0,9	1,18	2,2±0,5
Циклодекан	0,68	1,0	1,6	2,3±0,5

для ряда нормальных и циклических предельных углеводородов. Однако необходимо заметить, что значения выходов синглетно-возбужденных молекул, приведенные в табл. 4.7, нельзя рассматривать как надежные, так как, во-первых, распад синглетно-возбужденных состояний может приводить к образованию не только молекулярного водорода, но и других продуктов, во-вторых, использование усредненных значений отношения констант скоростей диспропорционирования и рекомбинации приводит к погрешности. Различие в поведении первичных и вторичных радикалов рассмотрено в пятой главе.

4.3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АКЦЕПТОРОВ С ВОЗБУЖДЕННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ АЛКАНОВ

Современное состояние вопроса о межмолекулярном переносе энергии возбуждения в растворах изложено в ряде обзоров и монографий [4, 16, 32, 62, 74—77], посвященных изучению фотофизических и фотохимических процессов, происходящих в углеводородах и их смесях при действии света. В настоящее время принимается, что эти процессы одинаковы как для фотолиза, так

и для радиолиза, поскольку они определяются физическими константами, характерными для данных веществ.

Согласно закономерностям фотолиза, перенос $E_{возб}$ осуществляется только в том случае, когда нулевой колебательный уровень возбужденного состояния (S- или T-) молекулы донора расположен выше нулевого колебательного уровня молекулы акцептора в S_1- или T_1-возбужденном состоянии [4]. Межмолекулярный перенос $E_{возб}$ может произойти по двум различным механизмам: индуктивно-резонансному и обменному. Индуктивно-резонансный перенос энергии, включающий синглет-синглетный и триплет-синглетный, характеризуется большими расстояниями, на которые перенос совершается эффективно. Теоретические оценки и опытные данные дают величину R_0 — радиуса Фёрстера, т. е. расстояний, на которых вероятность переноса энергии электронного возбуждения равна вероятности спонтанной дезактивации молекул донора; $R_0 \approx$ ≈ 5 нм. Концентрационная зависимость основных явлений, связанных с индуктивно-резонансным переносом энергии, обычно не подчиняется уравнению Штерна — Фольмера.

Таблица 4.8

Константы скорости переноса энергии возбуждения ($K_{Ак}$) в различных алканах

Углеводород	Акцептор	$K_{Ак} \cdot 10^{10}$, $М^{-1} \cdot с^{-1}$	Литературный источник
Циклогексан	9, 10-дифенилантрацен	39,0	[15]
	CCl_4	20,0	[81]
	CCl_4	8,2	[77]*
	SF_6	5,4	[77]
	CO_2	5,1	[77]
	N_2O	10,2	[77]
	CH_3I	14,3	[77]
	CH_3Br	5,4	[77]
	C_2H_5Br	7,2	[77]
	C_6H_6	1,3	[77]
Додекан	CCl_4	2,5	[78]**
Декалин	CCl_4	1,6	[78]

*$K_{Ак}$ измерены при 15° С.
** $K_{Ак}$ измерены при 36° С.

Синглет-синглетный перенос энергии осуществляется в результате кулоновского (прежде всего диполь-дипольного) взаимодействия молекул донора и акцептора. Молекула донора с нулевого колебательного уровня S-возбужденного состояния переходит на основной S_0-уровень, одновременно молекула акцептора переходит на изоэнергетический (резонансный) уровень возбужденного S-состояния [78, 79]. Эффективность синглет-синглетного переноса тем выше, чем больше перекрывание спектра флуоресценции донора со спектром поглощения акцептора. Вероятность переноса энергии обратно пропорциональна шестой степени расстояния между молекулами донора и акцептора.

Эффективность триплет-синглетного переноса энергии характеризуется перекрыванием спектров фосфоресценции донора поглощения акцептора. К этому типу переноса энергии применимо уравнение Фёрстера. Значение R_0 достигает нескольких нанометров.

Триплет-триплетный перенос совершается по обменному механизму и характеризуется малым радиусом действия, близким к

сумме радиусов молекул. Концентрационная зависимость явлений, связанных с T—T-переносом (например, тушение фосфоресценции донора в присутствии акцептора), подчиняется уравнению Перрена. Для $R_{крит}$ — радиуса сферы вокруг молекулы донора, попадание в которую молекулы акцептора приводит к переносу энергии, получены значения ~ 1—1,5 нм. T—T-перенос не зависит от строения молекул и от взаимного расположения триплетных уровней, если только разность уровней не слишком мала (>0,2 эВ). В этом случае скорость переноса в жидкой среде определяется диффузией, т. е. перенос происходит при каждой встрече молекул донора и акцептора. В табл. 4.8 приведены значения констант скорости передачи энергии возбуждения, полученные Хатано и Халманом [76, 77].

Наблюдаемая энергия активации $E_{акт} \simeq 11,5$ кДж/моль [76] свидетельствует о том, что перенос энергии контролируется диффузией. Однако оценка диффузионной константы скорости переноса энергии по уравнению Стокса—Эйнштейна—Смолуховского

$$K_{Ак} = 8RT/3000\ \eta,$$

где η — вязкость среды [76], дает величину $K_{Ак} \sim 0,6 \cdot 10^{10}$ $М^{-1} \cdot с^{-1}$ для циклогексана. Экспериментальные значения для $K_{Ак}$ (см. табл. 4.8) значительно превышают рассчитанное значение. Полученный из экспериментальных данных эффективный радиус взаимодействия молекул при переносе энергии составляет 1—2 нм для различных акцепторов и превышает сумму геометрических радиусов стабильных молекул. Ряд авторов [81—83] считают необходимым одновременно учитывать три возможных процесса: диполь-дипольное взаимодействие молекул растворителя и акцептора, диффузию возбужденных молекул и миграцию $E_{возб}$ по растворителю.

ЛИТЕРАТУРА

1. Magee J. L., Huang J.-T. — J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, p. 3801.
2. Mozumder A., Magee J. L. — J. Chem. Phys., 1967, vol. 47, p. 939.
3. Magee J. L., Tayler A. B. — J. Chem. Phys., 1972, vol. 56, p. 3061.
4. Багдасарьян X. С. Двухквантовая фотохимия. М., 1976, с. 5.
5. Hamill W. H. — J. Phys. Chem., 1969, vol. 73, p. 1341.
6. Fueki K. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1975, vol. 48, p. 2236.
7. Hummel A., Luthjens L. H. — J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, p. 654.
8. Allen A. O. U. S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Ref. Data Sys., Washington, 1976, NBS, N 57, p. 1.
9. Schmidt W. F. — Canad. J. Chem., 1977, vol. 55, p. 2197.
10. Allen A. O., Gangwer T. E., Holroyd R. A. — J. Phys. Chem., 1975, vol. 79, p. 25.
11. Warman J. M., Infelta P. P., De Haas M. P. et al. — Chem. Phys. Lett., 1976, vol. 43, p. 321.
12. Shinsaka K., Freeman G. R. — Canad. J. Chem., 1974, vol. 52, p. 3495.
13. Magee J. L., Huang J.-T. — J. Phys. Chem., 1974, vol. 78, p. 310.
14. Atkins P. W., Lambert T. R. — Mol. Phys., 1976, vol. 32, p. 1151.
15. Thomas J. K. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1976, vol. 8, p. 1.
16. Singh A. — Radiat. Res. Rev., 1972, vol. 4, p. 1.

17. Salmon G. A. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1976, vol. 8, p. 13.
18. Land E. J., Swallow A. J. — Trans. Farad Soc., 1968, vol. 64, p. 1247.
19. Swallow A. J. — Photochem., Photobiol., 1968, vol. 7, p. 683.
20. Kemp T. J., Roberts J. P. — Trans. Farad. Soc., 1969, vol. 65, p. 725.
21. Kemp T. J., Salmon G. A., Wardman P. — In: Pulse Radiolysis / / Eds. M. Ebert, J. P. Keene, A. J. Swallow and J. H. Baxendale. N. Y., 1965, p. 247.
22. Thomas J. K., Johnson K., Klippert T., Lowers R. — J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, p. 1603.
23. Thomas J. K. — J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, p. 770.
24. Thomas J. K., Mani J. — J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, p. 1834.
25. Hermann R., Brede O., Böss J., Mehnert M .— In: ZFI—Mitteilungen, N 43a, 2-nd Working Meeting on Radiation Interaction, 22th—26th September, part 1, 1980, p. 243.
26. Brocklenhurst B. — Nature, 1977, vol. 265, p. 613.
27. Dixon R. S., Sargent F. P., Lopata V. J. et al. — Canad. J. Chem., 1977, vol. 55, p. 2093.
28. Sargent F. P., Brocklenhurst B., Dixon R. S. et al. — J. Phys. Chem., 1977, vol. 81, p. 815.
29. Klein J., Voltz R. — Canad. J. Chem., 1977, vol. 55, p. 2102.
30. Dixon R. S., Gardy E. M., Lopata V. J. et al .— Chem. Phys. Lett., 1975, vol. 30, p. 463.
31. Tagawa S., Tabata Y., Kabayashi H., Washio M. — Rad. Phys. and Chem., 1982, vol. 19, p. 193.
32. Walter L., Lipsky S. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1975, vol. 7, p. 175.
33. Walter L., Hirayma F., Lipsky S. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1976, vol. 8, p. 237.
34. Rothman W., Hirayma F., Lipsky S. — J. Chem. Phys., 1973, vol. 58, p. 1300.
35. Lipsky S. — In: Chem. Spectroscopy and Photochem. Vacuum—Ultraviolet. Boston, 1974, vol. 8, p. 495.
36. Dellonte S., Gardini E., Barigeletti F. et al. — Chem. Phys. Lett., 1977, vol. 49, p. 596.
37. Ware W. R., Lyke R. L. — Chem. Phys. Lett., 1974, vol. 24, p. 195.
38. Henry M. S., Helman W. P. — J. Chem. Phys., 1972, vol. 56, p. 5734.
39. Алфимов М. В. — Химия высоких энергий, 1972, т. 6, с. 3.
40. Каплан И. Г., Скурат В. Е. — Химия высоких энергий, 1972, т. 6, с. 252.
41. Magel J. L. — Canad. J. Chem., 1977, vol. 55, p. 1847.
42. Raymonda J. W., Simpson W. T. — J. Chem. Phys., 1967, vol. 47, p. 430.
43. Robin M. B. — In: Higher Excited States of Polyatomic Molecules. New York—London, 1974, vol. 1, p. 129.
44. Sandorfy C. — Trans. Royal Soc. Canad., 1967, ser. 4, vol. 5, p. 265.
45. Hirayma F., Rothman W., Lipsky S. — Chem. Phys. Lett., 1970, vol. 5, p. 296.
46. Пичужкин В. И., Антонова Е. А. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. хим., 1975, т. 16, с. 302.
47. Holroyd H. A. — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 91, p. 2208.
48. Антонова Е. А., Пичужкин В. И., Бах Н. А. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. хим., 1978, т. 18, с. 45.
49. Pitchoozkin V. I., Yamazaki H., Shida S. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1973, vol. 46, p. 67.
50. Антонова Е. А., Пичужкин В. И. — Химия высоких энергий, 1977, т. 11, с. 242.
51. Пичужкин В. И., Антонова Е. А. — Химия высоких энергий, 1975, т. 9, с. 546.
52. Ausloos P., Lias S. — In: Chem. Spectroscopy and Photochem. Vacuum—Ultraviolet. Boston, 1974, vol. 8, p. 465.
53. Pirog J. A., McNesby J. R. — J. Chem. Phys., 1965, vol. 42, p. 2490.
54. Holroyd R. A., Jang J., Servedio F. M. — J. Phys. Chem., 1965, vol. 42, p. 2490.
55. Holroyd R. A., Jang J., Servedio F. M. — J. Phys. Chem., 1967, vol. 46, p. 4540.
56. Барлтроп Д., Кейл Д. Возбужденные состояния в органической химии. М., 1978, с. 41.
57. Плотников В. Г. — Оптика и спектроскопия, 1969, т. 26, с. 928.
58. Плотников В. Г. — Оптика и спектроскопия, 1969, т. 27, с. 593.
59. Hirayma F., Lipsky S. — J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, p. 3616.
60. Турро В. — Молекулярная фотохимия. М., 1967, с. 252.
61. Collin G. J. — J. Chem. Phys. et Phys.-chim. Biol., 1977, vol. 74, p. 302.
62. Плотников В. Г., Овчинников А. А. — Успехи химии, 1978, т. 47, с. 444.
63. Назаров В. Б., Смирнов В. А., Алфимов М. В. — ДАН СССР, 1976, т. 227, с. 907.
64. Дорофеев Ю. И., Скурат В. Е. — Химия высоких энергий, 1979, т. 13, с. 148.
65. Дорофеев Ю. И. Дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. М., 1979.
66. Скурат В. Е., Городецкий И. Т., Григорян Э. А. — Химия высоких энергий, 1976, т. 10, с. 381.
67. Макаров В. И., Полак Л. С. — Химия высоких энергий, 1970, т. 4, с. 3.
68. De Heer O. F. J. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1975, vol. 7, p. 137.
69. Platzman R. L. Proc. 3-rd Intern. Congress Radiat. Res., N. Y., 1967, p. 20.
70. Nishikawa S., Watanabe T. — Chem. Phys. Lett., 1973, vol. 22, p. 590.
71. Shida S., Hatamo Y. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1976, vol. 8, p. 171.
72. Schwarz F. R., Smith D., Dias Sh. G., Ausloos P. — J. Chem. Phys., 1981, vol. 75, p. 3800.
73. Wojnarovits L., Földiak G. — In: ZFI—Mitteilungen, N 43a, 2-nd Working Meeting on Radiation Interaction, 22th—26th September, part 1, 1980, p. 243.
74. Fujisaka N., Shida S., Hatano Y. — J. Chem. Phys., 1970, vol. 52, p. 556.
75. Shida S., Fujisaka N., Hatano Y. — J. Chem. Phys., 1968, vol. 49, p. 4571.
76. Wada T., Hatano Yo. — J. Phys. Chem., 1977, vol. 81, p. 1057.
77. Helman W. P. — Chem. Phys., Lett., 1972, vol. 17, p. 306.
78. Kaminsky J., Kawsky A. — Z. Naturforsch., 1977, vol. 32a, p. 140.
79. Eisenthal K. B. — Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1974, vol. 78, p. 1105.
80. Thomas J. K., Beck G. — J. Phys. Chem., 1973, vol. 76, p. 3856.
81. Chikkyr G. C., Umakantha N. — Indian. J. Pure and Appl. Phys., 1976, vol. 14, p. 897.
82. Labhart H. — Chimia, 1977, vol. 31, p. 89.
83. Агранович В. М., Галанин М. Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М., 1978, с. 37.

Глава 5

ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ И ИХ РЕАКЦИИ

Образование радикалов при радиолизе алканов происходит главным образом за счет распада возбужденных молекул. При этом в процессе принимают участие как возбужденные молекулы, возникающие при нейтрализации положительной частицы электроном, так и первичные возбужденные молекулы. В алканах с неразветвленной цепочкой углеродных атомов радикалы образуются при распаде возбужденных молекул, возникших при нейтрализации [1, 2]. В углеводородах с разветвленной цепочкой радикалы образуются при распаде первично и вторично возбужденных молекул [3]. При радиолизе разветвленных углеводородов определенную роль играют реакции распада возбужденных ионов [4].

Идентификацию радикалов и определение радиационно-химического выхода радикалов, возникающих при радиолизе углеводородов, проводят, используя методы электронного парамагнитного резонанса, импульсного радиолиза с оптической регистрацией или метод акцептора.

5.1. ИДЕНТИФИКАЦИЯ РАДИКАЛОВ МЕТОДОМ АКЦЕПТОРА

Для идентификации радикалов употребляют как стабильные вещества, так и устойчивые свободные радикалы. В качестве акцепторов используют иод, HI и TI, непредельные углеводороды, меченные углеродом ^{14}C, дифенилпикрилгидразил, гальвиноксил, иминоксильные радикалы различного строения [5, 6].

Использование стабильных радикалов позволяет по их убыли проследить кинетику исчезновения алкильных радикалов и с точностью до заданного механизма определить выход свободных радикалов. Следует, однако, помнить о возможных осложняющих обстоятельствах. Так, при высоких концентрациях (выше 10^{-3} М) стабильные радикалы выступают как акцепторы электронов и возбуждения. Исследования, проведенные авторами работ [7—14], свидетельствуют о том, что иминоксильные радикалы принимают активное участие в тушении синглетных и триплетных возбужденных состояний ароматических молекул. При тушении триплетного состояния может возникать основное состояние молекулы исходного углеводорода. При тушении синглетного состояния — триплетное или основное состояние RH, при этом не исклю-

чено образование возбужденного состояния иминоксильного радикала.

Константы скорости тушения триплетного состояния зависят от природы углеводорода и изменяются от $\sim 2\cdot 10^9$ до $\sim 0{,}5\cdot 10^7$ $М^{-1}\cdot с^{-1}$ [54]. Константы скорости тушения синглетного состояния практически не зависят от природы углеводорода, и их значения лежат в пределах $(1{,}0—1{,}5)\cdot 10^{10}$ $М^{-1}\cdot с^{-1}$. Оценка скорости реакций распада на радикалы возбужденных молекул углеводородов и передачи возбуждения на иминоксильные радикалы показала, что при концентрации иминоксильных радикалов $1\cdot 10^{-3}$ М и ниже они не могут тормозить образование продуктов радиолиза, возникающих при распаде возбужденных углеводородных молекул. При взаимодействии иминоксильного радикала с электроном получается промежуточная частица $\rangle N—O^-$, так как иминоксильные радикалы обладают положительным сродством к электрону ($Q_{\bar{e}} = 2{,}5$ эВ) [64]. Константу скорости реакции иминоксильного радикала с электроном в углеводородной среде можно оценить из отношения констант скорости конкурирующих реакций иминоксильного радикала и закиси азота с электроном [16]. Если принять константу $K_{\bar{e}+N_2O}$ в *н*-гексане равной $\sim 10^{12} М^{-1}\cdot с^{-1}$ [16—19], то $K_{\bar{e}+>N—\dot{O}}$ должна быть $\sim 10^{13}$ $М^{-1}\cdot с^{-1}$. Сопоставление времени жизни ион-электронной пары и скорости взаимодействия электрона с иминоксильным радикалом показало, что при концентрации 10^{-3} М и ниже иминоксильные радикалы не вмешиваются в реакцию рекомбинации ион-электронной пары.

При взаимодействии алкильных радикалов с иминоксильными образуется стабильный продукт — эфир $\rangle N—OR$ [6]. Определение отношения скоростей конкурирующих реакций рекомбинации двух алкильных радикалов и взаимодействия алкильного радикала с иминоксильным радикалом (при концентрации последнего 10^{-3} М) показало, что образование эфира происходит более эффективно (в $\sim 10^4$ раз), чем образование нового углеводорода при рекомбинации алкильных радикалов. С увеличением концентрации тетраметилпиперидин-1-оксила (ТМПО) в *н*-октане радиационно-химический выход превращения иминоксильного радикала возрастает и при концентрации ТМПО $1\cdot 10^{-3}$ М достигает предельного значения — $6{,}5\pm 0{,}3$ мол/100 эВ. Главным продуктом является 2,2,6,6-тетраметилпиперидин (CH_3, CH_3 / CH_3, CH_3) $N—O—C_8H_{17}$. Кроме того, обнаружены про-

дукты взаимодействия ТМПО и алкильных радикалов, образующихся при разрыве углеродной цепи.

Путырская и сотр. [20] использовали стабильные нитроксильные радикалы для акцептирования радикалов, возникающих при радиолизе углеводородов различной структуры. В табл. 5.1 приведены значения выходов радикалов и димеров.

Таблица 5.1

Выходы радикалов, определенные с нитроксильным радикалом, и димеров для углеводородов различного строения

Углеводород	$G(\dot{R})$	G (димер)
н-Гептан	4,4±0,2	1,43
н-Гептен	3,4±0,3	1,43
Толуол	0,9±0,2	0,29

Стабильные молекулярные вещества, например иод, также требуют большой осторожности при использовании их в качестве акцепторов свободных радикалов. При высоких концентрациях I_2 играет роль акцептора электронов и возбуждения, а возникающие атомы иода могут взаимодействовать с двойной связью, приводя к завышенным значениям выходов свободных радикалов. Однако использование I_2 в концентрациях, не превышающих 10^{-3} М, позволяет провести достаточно надежное определение выходов свободных радикалов.

Таблица 5.2

Радиационно-химические выходы радикалов, образующихся при радиолизе нормальных алканов

Акцептор $C\cdot10^3$, М	Радикал						
	н-Пентан				*н*-Гептан		
	$^{131}I_2$ 5,2 [21]	$^{131}I_2$ — [22]	$^{14}C_2H_4$ 10^{-1} [23]	TI 10 [24]	$^{131}I_2$ 1,0 [25]	$^{14}C_2H_4$ 10^{-1} [23]	TI 10 [25]
CH_3	0,46	0,10	0,09	0,19	0,05	0,03	0,04
C_2H_5	0,48	0,34	0,46	0,61	—	0,16	0,21
н-C_3H_7	0,40	0,34	0,32 }	0,50	—	0,18 }	0,24
Изо-C_3H_7	0,16	0,20	0,04 }		—	— }	
н-C_4H_9	0,06	0,05	0,06 }	0,08	—	0,21 }	0,23
Втор-C_4H_9	0,04	0,05	— }		—	— }	
Втор-C_5H_{11}	2,10	2,84	2,99 }	3,62	—	— }	0,22
н-C_5H_{11}	0,82	0,78	0,88 }		—	0,16 }	
Втор-C_6H_{13}					—	— }	0,02
н-C_6H_{13}					—	0,04 }	
н-C_7H_{15}					—	0,65 }	4,04
Втор-C_7H_{15}					—	2,93 }	
Сумма	4,9	(4,9)	4,8	(5,0)	—	4,4	5,0

В табл. 5.2 приведены значения радиационно-химических выходов радикалов, образующихся при радиолизе нормальных алканов.

Разделение продуктов взаимодействия радикалов с акцепторами проводили методом ректификации. Для регистрации радикалов использовали также $^{14}C_2H_4$ и $^{14}CH_3I$ в миллимолярных концентрациях. Однако необходимо принимать во внимание реакции рекомбинации возникающих при действии изучения радикалов, реакции диспропорционирования с другими радикалами, а в случае $^{14}C_2H_4$ — реакцию рекомбинации радикалов $^{14}C_2H_5$ в бутан. Таким образом, выход свободных радикалов в слабо возмущенных системах (т. е. без добавок акцепторов заряженных частиц и возбуждения) можно принимать равным ~5 радик/100 эВ. Детальное рассмотрение влияния акцепторов заряженных частиц на выход радикалов будет проведено в восьмой главе.

5.2. ИДЕНТИФИКАЦИЯ АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ МЕТОДОМ ЭПР

Радикалы, возникающие при радиолизе углеводородов в жидкой фазе, можно исследовать либо методом ЭПР, либо методом ЭПР с использованием спиновых ловушек [27]. При прямом определении необходимо создавать в резонаторе спектрометра ЭПР высокую стационарную концентрацию радикалов при непрерывном облучении пучком ускоренных электронов [26]. Фессенден [26] впервые для жидкой фазы провел регистрацию спектров ЭПР под пучком электронов. Хорошо разрешенная сверхтонкая структура спектра ЭПР (СТС) в невязких жидкостях позволила идентифицировать свободные радикалы. Интенсивность линий в спектрах ЭПР зависит от времени жизни радикалов.

Идентификация радикалов в нормальных алканах при 77 К осложнена плохим разрешением спектров ЭПР, и часто измерены лишь суммарные выходы радикалов [20].

В случае разветвленных алканов идентифицировать радикалы значительно легче. Так, при радиолизе 2,2,3,3-тетраметилбутана [29] при 77 К методом ЭПР наблюдали следующие радикалы: $(CH_3)_3\dot{C}$; $(CH_3)_2CH\dot{C}(CH_3)_2$; $H_2\dot{C}C(CH_3)_2C(CH_3)_3$, кроме того, в присутствии акцепторов электронов (хлорорганических соединений) — катион-радикал 2,2,3,3-тетраметилбутана.

Наиболее перспективным в настоящее время методом для определения выхода суммы радикалов и для их идентификации можно считать метод спиновых ловушек, который состоит в следующем. Свободные радикалы вступают в реакцию с определенными стабильными соединениями, которые легко реагируют с радикалами, образуя достаточно стабильные аддукты, обладающие парамагнитными свойствами. Спектры ЭПР спиновых аддуктов хорошо разрешены в жидкой фазе, что позволяет при соответствующем выборе спиновых ловушек идентифицировать все радикалы, возникающие в системе. Измерения проводят в стационарных условиях. В качестве спиновых ловушек используются главным образом нитрозосоединения и нитроны [30—33]. В число алифатических третичных нитрозосоединений входит наиболее доступный и универсальный *трет*-нитрозобутан (ТНБ), аромати-

ческие нитрозосоединения представлены нитрозодуролом (НД) и пентаметилнитрозобензолом (ПМНБ), 2,4,6-три-*трет*-бутилнитрозобензолом (БНБ). Среди нитронов используют С-фенил-N-*трет*-бутилнитрон (ФБН), *трет*-бутилметиленнитрон (МН) и 5,5-диметилпирролин-1-оксид (ДМПО).

В *н*-алканах C_5—C_9, облученных γ-лучами при 20°С, обнаружены аддукты БНБ с радикалами $R\dot{C}H_2$ и $CH_3\dot{C}HR$ [34]. Суммарный выход радикалов, уловленных БНБ в *н*-гептане и *н*-нонане при 20°С, равен 4,8±0,3 и согласуется с величинами выходов $G(R)=4{,}8$—5,0, измеренных с помощью I_2 [21], а также методом ЭПР при 77 К, где $G(\Sigma\dot{R})=4{,}6$—5,9 радик/100 эВ [35, 36]. Из конкурентных реакций (5.1) и (5.2) определены начальные выходы первичных алкильных радикалов: $G(R\dot{C}H_2)=1{,}73\pm0{,}1$, а также $G(R\dot{C}HR)=3{,}1\pm0{,}1$ радик/100 эВ и отношение констант скорости $K_{(5.1)}/K_{(5.2)}=0{,}003$ [34].

$$R{-}\dot{C}H_2+RH\rightarrow R{-}CH_3+R\dot{C}HR, \qquad (5.1)$$

$$R{-}\dot{C}H_2+\text{БНБ}\rightarrow R{-}CH_2{-}\text{БНБ (аддукты)}. \qquad (5.2)$$

В γ-облученном при 20°С циклогексане с помощью БНБ, ПМНБ и ФБН [37] идентифицирован циклогексильный радикал. Кроме того, в присутствии БНБ обнаружено малое количество (~3% общего выхода) аддуктов с радикалами $R\dot{C}H_2$ [34]. Измерены выходы циклогексильных радикалов $G(\dot{C}_6H_{11})=3{,}0$ [38] и 3,1 радик/100 эВ [37].

При радиолизе растворов БНБ в изооктане наблюдали аддукты с радикалами $\dot{C}H_3$, $R\dot{C}H_2$ и *трет*-алкильными радикалами [34]. При γ-облучении стекол 3-метилпентана и других углеводородов показано, что при 77 К БНБ захватывает электроны и положительные заряды с образованием анион- и катион-радикалов $\text{БНБ}^{\cdot-}$ и $\text{БНБ}^{\cdot+}$, которые устойчивы в твердой фазе [39]; НД и ПМНБ не захватывают очень реакционноспособные радикалы $\dot{C}H_3$ и $R\dot{C}H_2$ [34, 38].

При γ-облучении *н*-алканов в присутствии ТНБ обнаружены *трет*-$Bu_2N\dot{O}$ и аддукты ТНБ с вторичными алкильными радикалами, но не обнаружены аддукты с $R\dot{C}H_2$ [34].

При радиолизе *н*-гептана с ФБН наблюдали появление аддуктов ФБН с атомами водорода [40]. В работе [37] показано, что добавки ФБН ингибируют образование H_2 при γ-радиолизе циклогексана. Это позволило оценить начальный выход атомов Н, равный 3,4±0,4 атом/100 эВ и отношение констант скорости $K_{H+\dot{C}_6H_{11}}/K_{H+\text{ФБН}}=6\cdot10^{-3}$.

В работе [41] приведены константы скорости взаимодействия циклогексильного радикала с различными спиновыми ловушками в циклогексане и сопоставлены константы скорости для других радикалов. В табл. 5.3 даны константы скорости радикалов со спиновыми ловушками.

Таблица 5.3

Константы скорости реакций алкильных радикалов со спиновыми ловушками

Спиновая ловушка	Радикал $K\cdot10^{-5}$, $M^{-1}\cdot c^{-1}$: *трет*-бутил 299 К [42]	циклогексил 299 К [41]	1-метил-5-гексенил 313 К [43, 44]	5-гексенил 313 К [43, 44]
Нитрозобензол	>2000	900	—	—
Нитрозодурол	900*	140	406	407
Пентаметилнитрозобензол	900	160	—	—
2,4,6-три-*трет*-Бутилнитрозобензол	2,3**	0,24**	3,3***	4,7
2-Метил-2-нитрозопропан	33	—	61	90
2-Фенил-N-*трет*-бутилнитрон	<0,1	0,08	0,68	1,3

* Пересмотренные данные работы [38].
** Аддукт анилинового типа.
*** $K=3{,}1\cdot10^{-5}$ и $0{,}18\cdot10^{-5}$ для образования аддуктов анилино- и нитрозотипов.

Таким образом, выход свободных радикалов зависит от типа и строения облучаемого углеводорода (табл. 5.4). При γ-радиолизе предельных углеводородов общий выход свободных радикалов составляет ~5 радик/100 эВ. В *н*-алканах преобладают радикалы, образовавшиеся при разрыве С—Н-связей. В разветвленных углеводородах доля разрывов С—С-связей оказывается большей, чем в *н*-алканах. При этом наиболее легко разрываемой связью С—С является та, которая имеет наибольшее число примыкающих к ней С—С-связей.

Таблица 5.4

Выход свободных радикалов из углеводородов [5, 45—49]

Углеводород	Радикал (его выход, радик/100 эВ)	Общий выход, радик/100 эВ
Метан	$\dot{H}$ (>2,8), $\dot{C}H_3$ (>2,3)	—
Этан	$\dot{C}H_3$ (0,6), $\dot{C}_2H_5$ (3,8)	—
н-Гексан	$\dot{C}H_3$ (0,7), $\dot{C}_2H_5$ (0,3)	4,8—5,9
	$\dot{C}_3H_7$ (0,3), $\dot{C}_4H_9$ (0,27)	
	$\dot{C}_5H_{11}$ (0,04), $\dot{C}_6H_{13}$ (4,1)	
2,2-Диметилбутан	$\dot{C}H_3$ (0,99), $\dot{C}_2H_5$ (1,2)	
	$\dot{C}_4H_9$ (0,57), $\dot{C}_6H_{13}$ (1,2)	—
Циклопентан	*цикло*-$\dot{C}_5H_9$ (4,0), $\dot{C}_5H_{11}$ (0,1)	4,6—5,5
Циклогексан	*цикло*-$\dot{C}_6H_{11}$ (≈4)	4,8—5,5

5.3. РЕАКЦИИ АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Возникшие в результате распада возбужденных молекул радикалы участвуют в реакциях следующих типов:

1) взаимодействие с молекулой исходного углеводорода,
2) рекомбинация и диспропорционирование,
3) разрушение на более легкие фрагменты,
4) взаимодействие с акцепторами.

Реакции радикалов с молекулами углеводорода удобно изучать, используя радикал, имеющий какую-либо структурную метку. Например, при радиолизе *н*-гептилхлорида в *н*-гексане в результате реакции диссоциативного захвата электрона возникают гептильные радикалы, за судьбой которых следят, контролируя хроматографически состав продуктов [50], и, зная его, изучать протекающие процессы при изменении условий радиолиза [51, 52].

Взаимодействие первичного (т. е. со свободной валентностью у первого углеродного атома) алкильного радикала с молекулой углеводорода приводит к образованию вторичного (т. е. со свободной валентностью у второго, третьего и т. д. углеродных атомов) алкильного радикала. Повышение температуры способствует протеканию реакции, приводящей к образованию вторичных радикалов. Изменение мощности дозы [53] также дает информацию о протекании реакции радикалов с молекулами облучаемых углеводородов.

При высоких мощностях дозы среди продуктов обнаружены димеры, образованные из нетрансформированных радикалов, а при низких — только из вторичных алкильных радикалов. В зависимости от структуры исходного углеводорода образуется различное число димеров. Так, при радиолизе *н*-гептана возможно образование четырех типов гептильных радикалов, свободная валентность в которых находится у первого, второго, третьего или четвертого углеродного атома. Рекомбинация их может привести к десяти изомерам тетрадекана. Действительно, среди продуктов радиолиза *н*-гептана наблюдается образование всех десяти изомеров. Однако при различных температурах и мощностях дозы их соотношение меняется. При низких мощностях дозы или при достаточно высоких температурах в составе димерных углеводородов отсутствуют продукты, образованные первичными алкильными радикалами. В табл. 5.5 приведены данные по влиянию мощности дозы на состав тетрадеканов, образующихся при радиолизе *н*-гептана [52].

При радиолизе разветвленных углеводородов состав димеров мог бы быть более разнообразным, чем при радиолизе нормальных алканов. Однако в изоалканах легко протекает трансформация радикалов во вторичные и третичные, так как энергия связи между вторичными и третичными углеродными атомами и атомом водорода ниже, чем между первичным углеродным атомом и атомом водорода. Димеры изооктана представлены продуктами рекомбинации вторичных и третичных радикалов [54].

Таблица 5.5

Влияние мощности дозы на состав димерных углеводородов, образующихся при радиолизе *н*-гептана (298 К) [52]

Продукт	Радикал	Содержание продукта в процентах при мощности дозы, $Гр \cdot с^{-1}$: 3,6	$2 \cdot 10^8$
н-Тетрадекан	R_1R_1	1,9	8,0
6-Метилтридекан	R_1R_2	6,1	12,2
5-Этилдодекан	R_1R_3	5,7	12,7
4-Пропилундекан	R_1R_4 }	17,4	15,8
6,7-Диметилдодекан	R_2R_2 }		
5-Метил-7-этилундекан	R_2R_3	26,2	19,4
6-Метил-7-пропилдекан	R_2R_4	12,9	10,0
5,6-Диэтилдекан	R_3R_3	12,6	8,9
5-Этил-6-пропилнонан	R_3R_4	13,2	10,1
4,5-Дипропилоктан	R_4R_4	4,1	3,0

Кроме димеров при радиолизе алканов образуются промежуточные углеводороды за счет рекомбинации легких и тяжелых алкильных радикалов. Например, при радиолизе *н*-гептана наблюдается образование углеводородов, содержащих от восьми до двенадцати атомов углерода [51].

Кроме реакций рекомбинации значительную роль играют реакции диспропорционирования:

$$\dot{R}+\dot{R}\rightarrow R(-H)+RH, \quad (5.3)$$

которые являются конкурентными по отношению к реакциям рекомбинации:

$$\dot{R}+\dot{R}\rightarrow RR, \quad (5.4)$$

и поэтому они часто рассматриваются совместно [50].

Исследование реакции диспропорционирования при радиолизе углеводородов сопряжено с определенными трудностями в связи с тем, что непредельные углеводороды образуются и за счет реакции молекулярной дегидрогенизации возбужденных молекул RH^*. Оценить выход олефинов, возникающих за счет диспропорционирования можно по разности выходов олефинов в отсутствие и в присутствии эффективных акцепторов радикалов. В работе [2] при исследовании радиолиза *н*-гептана в качестве акцептора радикалов был использован кислород. По разности выходов в отсутствие и в присутствии O_2 были оценены выходы гептенов и тетрадеканов, что дало возможность определить отношение констант скоростей реакций диспропорционирования и рекомбинации:

$$\frac{K_{дисп}}{K_{рек}}=\frac{\Delta G\ (\text{гептенов})}{\Delta G\ (\text{тетрадеканов})}=0,6\ (273\ K).$$

Для разветвленных углеводородов такой подход затруднен, так как при радиолизе изоалканов возникают разнообразные радикалы. В этом случае можно оценить только среднее значение отношения констант скоростей реакций диспропорционирования и рекомбинации. Например, для изооктана [3] $K_{дисп}/K_{рек}=0,7$ (273 K).

Более надежные результаты получены при генерировании гептильных радикалов в *н*-гексане при диссоциативном захвате электрона гептилхлоридом [50]. В табл. 5.6 приведены значения $K_{дисп}/K_{рек}$ для различных температур.

Таблица 5.6

Зависимость выходов (мол/100 эВ) основных реакций первичных гептильных радикалов от температуры [50]

T, K	Гептан	Гептены	$\Sigma C_{13}H_{28}$	$\Sigma C_{14}H_{30}$	$K_{дисп}/K_{рек}$
77	1,24	0,50	0,13	0,015	6,2
195	2,58	0,08	0,26	0,07	0,4
273	2,00	0,07	0,22	0,03	0,5
298	1,83	0,07	0,19	0,02	0,6
332	1,40	0,06	0,13	0,01	0,8
358	1,22	0,06	0,11	0,01	0,9

Значения $K_{дисп}/K_{рек}$ для замороженного состояния в случае гептильных радикалов выше, чем в жидкой фазе. Чувствительность отношения $K_{дисп}/K_{рек}$ к фазовым переходам и фазовому состоянию дает основания связать отношение указанных констант с изменением термодинамических функций реагирующих систем ΔZ, ΔS, ΔH. Данные по температурной зависимости [55] удается описать зависимостью $\lg(K_{дисп}/K_{рек})=a\Delta S+b$, где ΔS — разность энтропий продуктов диспропорционирования и рекомбинации, a и b — постоянные.

Энтропии для продуктов диспропорционирования и рекомбинации гептильных радикалов рассчитывают графическим интегрированием зависимости Cp/T от T по формулам

$$S^T_{пр}=\int\limits_0^T \frac{C_p}{T}\,dT \quad \text{и} \quad S^T_{пр}=S^0_{298}-\int\limits_T^{298}\frac{C_p}{T}\,dT.$$

Значения $S^T{}_{пр}$, рассчитанные по приведенным формулам, совпадают в пределах 5%. Значения C_p и $S^0{}_{298}$ для продуктов взяты из справочника [56]. На рис. 5.1 представлена зависимость отношения $K_{дисп}/K_{рек}$ от ΔS для первичных и вторичных гептильных радикалов, которая показывает согласие с уравнением, при этом значение $K_{дисп}/K_{рек}=6,2$ в твердой фазе соответствует полученной прямой. Из анализа этой зависимости следует, что в твердой фазе отношение $K_{дисп}/K_{рек}$ должно падать при повышении температуры, так как ΔS в этом случае пропорциональна температуре. Для

жидкой фазы отношение $K_{дисп}/K_{рек}$ растет с температурой вследствие того, что ΔS уменьшается с ростом температуры.

При радиолизе циклических углеводородов набор образующихся радикалов мал, что облегчает проведение исследований. Использование метода импульсного радиолиза с оптической регистрацией позволило определить константу скорости гибели радикалов, которая включает как рекомбинацию, так и диспропорционирование. Для циклогексильных радикалов $K_{гиб}=(2,0\pm\pm0,6)\cdot10^9$ $M^{-1}\cdot c^{-1}$. Для нормального гексана константа гибели радикалов равна $K_{гиб}=(3,1\pm\pm0,9)\cdot10^9$ $M^{-1}\cdot c^{-1}$ [59]. Для вторичного пропильного радикала в гексадекане $K_{гиб}=(3,5\pm0,4)\cdot10^9$ $M^{-1}\cdot c^{-1}$ [60]. При регистрации радикалов методом ЭПР в сочетании с импульсным радиолизом в циклогексане была определена константа скорости гибели циклогексильных радикалов, равная $K_{гиб}=2,5\cdot10^9$ $M^{-1}\cdot c^{-1}$ (283 K), а для циклопентильных — $K_{гиб}=4,0\cdot10^8$ (223 K) [60].

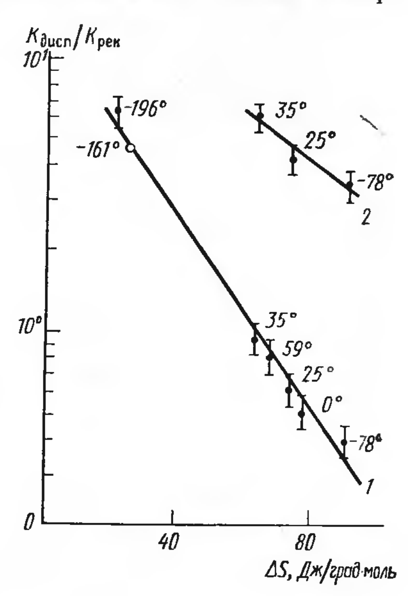


Рис. 5.1. Зависимость отношения $K_{дисп}/K_{рек}$ от ΔS для первичных (1) и вторичных (2) гептильных радикалов; (о) — данные работы [58] для циклогексильных радикалов

Гибель радикалов характеризуется энергией активации; для циклопентильных радикалов она равна 14,5 кДж/моль [60]. Используя данные табл. 5.6, можно определить соотношение констант скоростей реакций взаимодействия алкильных радикалов с молекулами углеводородов RH и гибели радикалов (т. е. сумме констант рекомбинации и диспропорционирования). Для гептильных радикалов в *н*-гексане указанное соотношение приведено в табл. 5.7.

Если сумма $(K_{дисп}+K_{рек})$ равна $2,4\cdot10^9$ $M^{-1}\cdot c^{-1}$ [61] при 298 K, то для первичных радикалов $K_{\dot{R}_1+RH}=1,4\cdot10^5$, а для вторичных — $K_{\dot{R}_2+RH}=0,62\cdot10^4$ $M^{-1}\cdot c^{-1}$.

Реакции фрагментации алкильных радикалов при комнатной температуре не изучены. В соответствии с данными по термической стабильности радикалов можно считать, что для распада алкильных радикалов требуется энергия активация ~125 кДж/моль. При температурах выше 570 K распад алкильных радикалов происходит эффективно [62]. Процессы при высоких температурах будут изложены при рассмотрении радиационно-термического крекинга (РТК), который происходит при температурах выше 570 K.

Реакции радикалов с акцепторами широко изучены. Метод импульсного радиолиза позволяет получать значения констант скоростей при комнатной и более низких температурах. Так, константа скорости взаимодействия циклопентильных радикалов с кислородом при —40° С равна $3{,}9\cdot10^6$ $M^{-1}\cdot c^{-1}$, а для циклогексильных при 25°С — $4{,}3\cdot10^7$ $M^{-1}\cdot c^{-1}$ [60].

Таблица 5.7

Зависимость от температуры отношения констант скорости взаимодействия гептильных радикалов с молекулой *н*-гексана к сумме констант скоростей диспропорционирования и рекомбинации [57]

T, К	$K_{\dot{R}+RH}/(K_{дисп}+K_{рек})^{0,5}$	
	первичный радикал $\dot{R}_1$	вторичный радикал $\dot{R}_2$
195	3,3	0,03
273	3,0	—
298	2,9	0,13
339	2,6	—
358	2,3	0,15

В условиях радиолиза при высоких мощностях дозы радикалы могут выступать как акцепторы заряженных частиц. В работе [63] сделано предположение, что радикалы, образующиеся при радиолизе циклогексана в присутствии бифенила, могут принимать электрон от отрицательного иона бифенила $Б_2^{\cdot-}$.

$$Б_2^{\cdot-}+C_6\dot{H}_{11}\rightarrow Б_2+C_6H_{11}^{-}.$$

Энергетически эта реакция возможна. Радикалы могут быть и акцепторами положительного заряда, так как потенциалы ионизации у них ниже, чем у углеводородных молекул. Например, ионизационный потенциал бифенила равен 8,3, а радикалов $\dot{C}_6H_{11}$ — 7,7 эВ. Следовательно, в рассматриваемой системе циклогексан — бифенил $Б_2^{\cdot+}$ может передавать заряд циклогексильному радикалу. Однако константа скорости реакции, вероятно, ниже 10^{10} $M^{-1}\cdot c^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Муратбеков М. Б., Сараева В. В. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. хим., 1968, № 6, с. 69.
2. Муратбеков М. Б., Сараева В. В. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. хим., 1968, № 6, с. 79.
3. Муратбеков М. Б., Затонский С. В., Сараева В. В. — Химия высоких энергий, 1971, т. 5, с. 134.
4. Tanno K., Miyazaki T., Shinsaka K., Shida Sh. — J. Phys. Chem., 1967, vol. 71, p. 4290.
5. Холройд Р. — В кн.: Углеводороды. Аспекты радиолиза / Под ред. Ю. Уанье и Т. Геймана. (Пер. с англ. И. В. Верещинского, А. П. Подсобляева). М., 1971, с. 7.
6. Ливертовская Т. Я., Романцев М. Ф., Судник М. В. и др. — Химия высоких энергий, 1973, т. 7, с. 458.
7. Татиколов А. С., Кузьмин В. А. — ДАН СССР, 1975, т. 223, с. 403.
8. Watkins A. R. — Chem. Phys. Lett., 1974, vol. 29, p. 526.
9. Кузьмин В. А., Татиколов А. С. — Chem. Phys. Lett., 1977, vol. 51, p. 45.
10. Кузьмин В. А., Татиколов А. С., Розанцев Э. Г. и др. — ДАН СССР, 1975, т. 226, с. 1351.

11. Богатырева А. И., Бучаченко А. Л. — Успехи химии, 1975, т. 44, с. 2171.
12. Green J. A., Singer L. A., Parks J. H. — J. Chem. Phys., 1973, vol. 58, p. 2690.
13. Gijzeman O. L. J., Kaufman F., Porter G. — J. Chem. Soc., Farad. Trans. II, 1973, vol. 10, p. 727.
14. Богатырева А. И., Склярова А. Г., Бучаченко А. Л. — Химия высоких энергий, 1971 т. 5, с. 37.
15. Fails R. L., Joyce J. T., Wation E. C. — J. Chem. Soc., Farad. Trans. I, 1973, vol. 69, p. 1487.
16. Романцев М. Ф., Батюк С. А. — Химия высоких энергий, 1975, т. 9, с. 214.
17. Baxendale J. H., Rasburn E. J. — J. Chem. Soc., Farad. Trans. I, 1974, vol. 70, p. 705.
18. Richards J. T., Thomas J. K. — Chem. Phys. Lett., 1971, vol. 10, p. 317.
19. Kroh J., Hankiewier E., Picharska J. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1976, vol. 8, p. 289.
20. Putirskaya G. V., Manys J., Kovács L. — Radiochem, Radioanal. Lett., 1978, vol. 35, p. 301.
21. Dauphin J. Proceedings of the Conference on Radioisotopes in the Physical Science and Industry. Copenhagen, 1960, vol. 3, p. 471.
22. Napier K. H., Green J. H. Second Australian Conference on Radiation Biology. Melbourne, N. Y., 1959, p. 87.
23. Holroyd R. A., Klein G. W. — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 4000.
24. Holroyd R. A., Klein G. W. — Intern. J. Appl. Radiat. Isotopes., 1964, vol. 15, p. 633.
25. Schuler R. H., Kuntz R. R. — J. Phys. Chem., 1963, vol. 67, p. 1004.
26. Fessenden R. W., Schuler R. H. — J. Chem. Phys., 1963, vol. 39, p. 2147.
27. Белевский В. Н. — Химия высоких энергий, 1981, т. 15, с. 3.
28. Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К. и др. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М., 1972.
29. Symons M. C. R. — Chem. Phys. Lett., 1980, vol. 69, p. 198.
30. Janzen E. G. — Account Chem. Res., 1971, vol. 4, p. 31.
31. Lagercrantz C. — J. Phys. Chem., 1971, vol. 75, p. 3466.
32. Фрейдлина Р. Х., Кандрор И. И., Гасанов Р. Т. — Успехи химии, 1978, т. 47, с. 506.
33. Зубарев В. Е., Белевский В. Н., Бугаенко Л. Т. — Успехи химии, 1979, т. 48, с. 1361.
34. Белевский В. Н., Бугаенко Л. Т., Исакова О. В. — ДАН СССР, 1978, т. 243, с. 135.
35. Wilkey D. D., Fenrick H. W., Willard J. E. — J. Phys. Chem., 1977, vol. 81, p. 220.
36. Gillbro T. G., Lund A. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1976, vol. 8, p. 625.
37. Iwanashi H., Ichikawa Y., Sato S., Kayono K. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1977, vol. 50, p. 1278.
38. Doba T., Noda S., Yoshida H. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1979, vol. 52, p. 21.
39. Muroboyashi S., Shiotony M., Sohma J. — J. Phys. Chem., 1979, vol. 83, p. 844.
40. Mao S. W., Kevan L. — J. Phys. Chem., 1976, vol. 80, p. 854.
41. Doba T., Yoshida H. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1982, vol. 55, p. 1753.
42. Doba T., Ichikawa T., Yoshida H. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1977, vol. 59, p. 3158.
43. Maeda Y., Ingold K. V. — J. Amer. Chem. Soc., 1979, vol. 101, p. 4975.

44. Schmidt P., Ingold K. V. — J. Amer. Chem. Soc., 1978, vol. 100, p. 2493.
45. Alexander P., Toms D. — Radiat. Res., 1958, vol. 9, p. 509.
46. Holroyd R. A., Klein G. W. — J. Amer. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p. 4983.
47. Perner D., Schuler R. H. — J. Phys. Chem., 1966, vol. 70, p. 2224.
48. Rappoport S., Gäumann T. — Helv. Chim. Acta, 1973, vol. 56, p. 2861.
49. Seala A. A., Lias S. C., Ausloos P. — J. Amer. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 5701.
50. Пичужкин В. И., Аршакуни А. А., Сараева В. В. — Химия высоких энергий, 1971, т. 5, с. 554.
51. Пичужкин В. И., Сараева В. В., Бах Н. А. — Химия высоких энергий, 1968, т. 2, с. 151.
52. Пичужкин В. И., Сараева В. В., Бах Н. А. — Химия высоких энергий, 1968, т. 2, с. 155.
53. Barker R. — Trans. Farad. Soc., 1968, vol. 64, p. 430.
54. Пичужкин В. И., Сараева В. В., Бах Н. А. — Химия высоких энергий, 1970, т. 4, с. 317.
55. Пичужкин В. И., Аршакуни А. А. — Химия высоких энергий, 1975, т. 9, с. 207.
56. Справочник. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов / Под ред. В. М. Татевского. М., 1960.
57. Макаров В. А., Филатов Э. С. — Химия высоких энергий, 1970, т. 4, с. 467.
58. Sauer M. C., Mani J. — J. Phys. Chem., 1968, vol. 72, c. 3856.
59. Huggenberger C., Fischer H. — Helv. Chim. Acta, 1981, vol. 64, p. 338.
60. Smaller B., Remko J. R., Every E. C. — J. Phys. Chem., 1968, vol. 48, p. 5174.
61. Simic M., Hayon E. — J. Phys. Chem., 1971, vol. 75, p. 1677.
62. Бродский А. М., Звонов Н. В., Лавровский К. П., Титов В. Б. — Нефтехимия, 1961, т. 1, с. 370.
63. Ende van den C. A. M., Nyikos L., Warman J. M., Hummel A. — Radiat. Phys., Chem., 1980, vol. 15, p. 273.

Глава 6

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКЦЕПТОРОВ С ЗАРЯЖЕННЫМИ ЧАСТИЦАМИ

6.1. РАССМОТРЕНИЕ СУЩЕСТВУЮЩИХ ТЕОРИЙ

При радиолизе жидких углеводородов в присутствии акцепторов заряженных частиц реакции взаимодействия акцепторов с положительно заряженными частицами или электронами конкурируют с реакцией нейтрализации ион-электронных пар:

$$RH^{\cdot +} + Ак \rightarrow Ак^{\cdot +} \xrightarrow{\bar{e}} A, \qquad (6.1)$$

$$\bar{e} + Ак \rightarrow Ак^{\cdot -} \rightarrow B, \qquad (6.2)$$

$$RH^{\cdot +} + \bar{e} \rightarrow RH^{*} \rightarrow C. \qquad (6.3)$$

Если бы все ион-электронные пары имели одинаковое время жизни до нейтрализации, то зависимость выходов продуктов превращения акцептора от его концентрации описывалась бы обычным уравнением гомогенной кинетики:

$$G(B) = \frac{G_{и.п.}}{1 + \frac{1}{\tau K_{Ак}[Ак]}},$$

где $G(B)$ — выход продукта превращения акцептора электрона; $G_{и.п}$ — выход ионных пар; $K_{Ак}$ — константа скорости взаимодействия акцептора с электроном; τ — время жизни ион-электронных пар до нейтрализации.

Однако при радиолизе жидких углеводородов образуются ион-электронные пары с различным временем жизни [1—6]. Это происходит потому, что при действии ионизирующего излучения на вещество образуются вторичные электроны, которые после ряда столкновений с молекулами среды термализуются. Возникшие положительные ионы оказывают кулоновское воздействие на электроны. Если вторичный электрон в процессе торможения успевает уйти из сферы действия кулоновского поля материнского иона, то он становится свободным. В противном случае электрон рано или поздно притягивается к положительному иону, образуя возбужденную молекулу. Рассмотрим возможность ухода вторичного электрона из сферы действия кулоновского поля положительного иона. Это произойдет в том случае, когда электрон удалится

от иона на такое расстояние r_c, на котором энергия кулоновского взаимодействия меньше или равна тепловой энергии, т. е. при условии

$$\frac{\bar{e}^2}{\varepsilon_{ст} r_c} \leq kT, \quad (6.4)$$

где $\bar{e}$ — заряд электрона; $\varepsilon_{ст}$ — статическая диэлектрическая постоянная среды; k — постоянная Больцмана; T — температура в градусах Кельвина. Отсюда радиус r_c сферы действия кулоновского поля равен

$$r_c = \frac{\bar{e}^2}{\varepsilon_{ст} kT}. \quad (6.5)$$

При 300 K этот радиус для углеводородов ($\varepsilon_{ст}=2$) равен 2760 нм, а для воды ($\varepsilon_{ст}=80$) — 69 нм. Положительные ионы и вторичные электроны диффундируют и по мере протекания этого процесса рекомбинируют. Согласно Онзагеру [7], вероятность $\varphi(r)$ того, что ионная пара с расстоянием разделения r между положительным ионом и электроном избежит начальной рекомбинации и уйдет в объем растворителя, равна

$$\varphi(r) = e^{-r_c/\tau}. \quad (6.6)$$

Таким образом, распределение ион-электронных пар по времени жизни можно выразить через их распределение по начальным разделяющим расстояниям r [1, 2, 5, 6]. В настоящее время истинное распределение в ион-электронных парах по начальным разделяющим расстояниям неизвестно. Поэтому некоторые авторы в своих работах [5, 8, 9] используют распределения, полученные приближенными методами. Кроме распределения по расстояниям необходимо знать вероятность взаимодействия акцептора с ионами пары, имеющей начальное разделяющее расстояние r. Эта вероятность Φ является функцией концентрации акцептора и начального разделяющего расстояния между ионом и электроном пары:

$$\Phi = \Phi([Ак], r). \quad (6.7)$$

Радиационно-химический выход ионов, захваченных при данной концентрации акцептора, вычисляется по формуле

$$G(Ак^-) = G_{и.п} \frac{\int_0^\infty \varphi(r)\,\Phi([Ак], r)\,dr}{\int_0^\infty \varphi(r)\,dr}, \quad (6.8)$$

где $\varphi(r)$ — функция распределения ион-электронных пар по расстояниям; $G(Ак^-)$ — выход превращения акцептора.

Выполнив цифровое интегрирование при различных концентрациях акцептора, находят зависимость захваченных ионов от концентрации акцептора. Необходимо отметить, что каждый автор [5, 8, 9] использует «свое» распределение ион-электронных пар по расстояниям и «свою» вероятность взаимодействия акцептора с ионами ион-электронных пар.

Распределение по расстояниям между компонентами ионных пар вычисляют на основе тех или иных предположений относительно механизма потерь энергии не только быстрыми, но и медленными электронами. Считают, что движение компонентов ионной пары в диэлектрической среде определяется их взаимным кулоновским притяжением и процессом «случайных блужданий». В диффузионном приближении в теории случайных блужданий рассматривают термализованные частицы, поэтому за начальное расстояние между компонентами пары принимают расстояние между термализованными электроном и материнским ионом [1, 2, 5, 10, 11]. Тогда время жизни отдельной ион-электронной пары зависит от этого разделяющего расстояния. Как уже указывалось, вторичные электроны различаются по своим энергиям, т. е. они имеют спектр значений r. Этот спектр можно в принципе рассчитать, зная распределение вторичных электронов по энергиям и пробеги электронов с различными энергиями в данной среде. Однако о распределении по энергиям электронов с энергией выше 0,1 кэВ сведения имеются (экспериментальные данные Ли) [12], а для электронов с низкими энергиями — отсутствуют. Поэтому Фримен и Файяд рассчитали спектр для низкоэнергетических электронов путем экстраполяции имеющихся данных для высокоэнергетических электронов [4]. Затем они нашли радиационно-химический выход электронов численным решением уравнения

$$G = \frac{\int N(r)\,\varphi(r)\,dr}{\int N(r)\,dr} G_{и.п}, \quad (6.9)$$

где $N(r)$ — относительное число вторичных электронов, которые проходят расстояние r от своих материнских ионов во время процесса замедления.

Несколько иной результат получили Аллен и сотр. [15], отметившие, что в области малых энергий пробеги электронов могут быть больше, чем пробеги, полученные Фрименом и Файядом [4]. Следует помнить, что подобные расчеты носят приближенный характер.

Хумелл [9] для расчета распределения потери энергии электронов использовал формулу Бете для тормозных потерь электронов, приняв начальную энергию, равную 1 МэВ. Суммированием серии энергетических областей он получил распределение начальных энергий вторичных электронов. Затем таким же путем он рассчитал энергии третичных электронов и т. д.

Другой возможный путь нахождения временного распределения заключается в анализе зависимостей выхода продукта акцептирования электронов различными добавками от концентрации последних. Применение физических моделей для описания кинетики акцептирования включает в себя в явной или неявной

форме преобразование начального разделяющего расстояния между компонентами ионной пары во время жизни этих ионов. Полного аналитического решения эта задача еще не имеет даже для заданного пространственного распределения. Точное решение получено в предельном случае для больших расстояний [14]. Основной проблемой здесь является выбор подходящего метода интегрирования вероятности взаимодействия акцептора с компонентом пары, являющейся функцией концентрации акцептора и начального разделяющего расстояния между компонентами пары. Теоретические подходы, предложенные различными авторами для описания ионных процессов, можно разделить на следующие четыре группы.

1. Фримен [4, 5] и Сато [8, 15] рассматривают парную рекомбинацию ионов, принимая ту или иную функцию распределения ионных пар по начальным расстояниям. Используемый этими авторами метод позволил оценить выход свободных ионов как функцию концентрации акцептора.

2. Мончик [16], Мозумдер [11], Хуммель [9], Берлин и Тальрозе [17], а также Ямазаки и Шинсака [18] основывали свои рассмотрения на уравнении Смолуховского, являющемся функцией распределения ионных пар в статическом электрическом поле.

3. Варман, Асмус и Шулер [19], изучая реакции ионов методом акцептора, дали простую формулу, исходя из негомогенной кинетики процессов рекомбинации и акцептирования зарядов.

4. Шиллер [20, 21] описывает процессы, исходя из возможного расширения и сжатия шпор и треков.

Исследования ионных процессов при радиолизе жидких углеводородов, с результатами которых сравнивались перечисленные подходы, проводились в основном с помощью следующих методов:

1) измерение наведенной излучением электропроводности;

2) использование различных акцепторов зарядов;

3) метод импульсного радиолиза с оптической регистрацией короткоживущих частиц;

4) измерение люминесценции, вызванной парной рекомбинацией в алифатических растворителях.

Рассмотрим некоторые наиболее часто встречающиеся в литературе подходы и сравним их с экспериментом.

Фримен [4, 5] и Сато [8, 15] применили к построению концентрационной зависимости подход, основанный на расчете числа диффузионных скачков, совершаемых термализованным электроном до его рекомбинации с положительным ионом пары. Используя ступенчатую функцию распределения и трехмерную несимметричную функцию Гаусса, они получили выражения, описывающие зависимость радиационно-химического выхода разложения акцептора от его концентрации. Однако полученные выражения содержат в качестве параметров много экспериментально не измеренных величин, выбор которых связан с определенным произволом.

Рассмотрим один из путей расчета Фримена [10]. Дана следующая схема процесса радиолиза (реакции 6.10—6.13):

$$A \rightsquigarrow [B^+ + C^-], \qquad (6.10)$$

$$[B^+ + C^-] \rightarrow \text{парная нейтрализация}, \qquad (6.11)$$

$$[B^+ + C^-] \rightarrow B^+ + C^-. \qquad (6.12)$$

Разделение заряженных частиц происходит за счет диффузии. Свободные ионы, диффундируя в жидкости, могут встретить ионы из другой шпоры и провзаимодействовать с ними:

$$B^+ + C^- \rightarrow \text{нейтрализация в объеме}. \qquad (6.13)$$

Парная рекомбинация — это реакция первого порядка, а нейтрализация в объеме — это реакция второго порядка. Кроме предположения, что в шпоре возникает только одна ионная пара, сделаны еще три следующих допущения: 1) начальное распределение расстояний получено экстраполяцией данных Ли к низким энергиям электронов; 2) в расчетах использована статическая диэлектрическая постоянная; 3) подвижность ионов не зависит от их природы.

Выход G (свободных ионов) рассчитывается по формуле

$$G_{\text{с.и}} = \frac{\Sigma N(r)\, e^{-r_c/r}}{\Sigma N(r)} G_{\text{и.п}}, \qquad (6.14)$$

где $N(r)$ — число ионных пар с начальным разделением r; r_c — радиус действия кулоновского поля.

Выход G' ионов, претерпевших парную нейтрализацию, равен

$$G' = G_{\text{и.п}} - G_{\text{с.и}}. \qquad (6.15)$$

Такие ионы, по мнению Фримена [10], движутся вместе под влиянием их взаимного электрического поля. Скорость v (м/с) движения пары ионов относительно друг друга имеет выражение

$$v = -1{,}44 \cdot 10^{-5} (\mu_+ + \mu_-)/\varepsilon_{\text{ст}} r^2, \qquad (6.16)$$

где μ_+ и μ_- — подвижности (м²/В.с) положительных и отрицательных ионов; r — расстояние (м) между ионами.

Время t_p совместного движения пары ионов, начиная с их начального разделения r, равно

$$t_p = \int_r^{r_0} \frac{dr}{v} = \frac{\varepsilon_{\text{ст}} (r^3 - r_0^3)}{4{,}32 \cdot 10^{-7} (\mu_+ + \mu_-)}, \qquad (6.17)$$

где r_0 — расстояние, при котором происходит нейтрализация. Оно зависит от природы этого процесса. В частности, $r_0 \gg 0$, если имеет место туннельный эффект. В расчетах было принято, что $r_0^3 \ll r^3$. Общее число $N(t)$ ионов, которые остаются ко времени t после их

образования, вычислялось следующим образом:

$$N(t)=\sum_{t_p=t}^{\infty} N(t_p)\,(1-e^{-r_c/r})+\Sigma N(r)\,e^{-r_c/r}. \qquad (6.18)$$

При построении кривой зависимости $N(t)$ от t была получена непрерывная функция $n(t)$. Выход ионов C^-, которые «доживают» до времени t и могут быть измерены, например, методом импульсного радиолиза, приблизительно рассчитывается по уравнению

$$G(C^-)_t=\frac{n(t)}{n(0)}G(C^-)_0, \qquad (6.19)$$

где $n(0)$ — число ионов C^- при $t=0$; $G(C^-)_0$ — начальный выход C^-. В формуле (6.19) не учитывается нейтрализация свободных ионов в объеме жидкости. Поскольку время жизни свободных ионов превышает время жизни ионов, претерпевающих парную рекомбинацию, то доля свободных ионов $F(t)$, доживающих до времени t, составляет

$$F(t)=\frac{1}{1+[C^-]_0Kt}, \qquad (6.20)$$

где $[C^-]_0$ — начальная концентрация свободных ионов (очевидно, $[C^-]_0=[B^+]_0$); K — константа скорости нейтрализации в объеме.

Общий спектр времен жизни ионов C^- определяется по формуле

$$G(C^-)_t=G'(C^-)_tF(t). \qquad (6.21)$$

Использование статической диэлектрической постоянной среды правомерно при $t_p\ll 10\tau$ (где τ — время диэлектрической релаксации среды).

Вильямс [1] нашел из данных зависимости выхода от концентрации акцептора, что первичная парная рекомбинация положительных ионов и электронов в циклогексане характеризуется временным распределением от 10^{-7} до $3\cdot10^{-11}$ с. Это соответствует начальному разделению ионных пар от 2800 до 190 нм, среднее расстояние разделения равно 500 нм.

Хуммель [9], решив уравнение, описывающее конкуренцию диффузионно-дрейфового схлопывания пар и захвата заряда ион-электронной пары акцептором, показал, что в области низких концентраций акцептора ($[\text{Ак}]\leqslant10^{-2}$ М) выход продуктов превращения акцептора зависит следующим образом от концентрации акцептора:

$$G(-\text{Ак})=G_{\text{с.и}}+(\alpha[\text{Ак}])^{0,5}, \qquad (6.22)$$

где $\alpha=K^2\cdot K_{\text{Ак}}$, K — постоянная, включающая интеграл в пределах пространственных параметров, $K_{\text{Ак}}$ — константа скорости взаимодействия положительного иона (электрона) с акцептором;

$G(-\text{Ак})$ — выход ионов, регистрируемых по превращению акцептора.

Рзад и Варман [22], измеряя выход метана, образующегося при радиолизе метилбромида (эффективного акцептора электронов) в *н*-гексане, циклогексане и изооктане, нашли, что в области низких концентраций добавки линейная зависимость $G(CH_4)$ от $[CH_3Br]^{0,5}$ выполняется очень хорошо. Определенные ими значения выходов $G_{\text{с.и}}$ во всех трех углеводородах совпали со значениями, полученными методом электропроводности.

Варман, Асмус, Шулер [19] экстраполировали зависимость выхода акцептируемых ионов от корня квадратного из концентрации добавки, предсказываемую теорией Хуммеля для малых концентраций акцептора, и эмпирически нашли, что в интервале концентраций 10^{-3} — 1,0 М выход захваченных ионов описывается следующим уравнением:

$$G(\text{Ак}^{\cdot-})\ \text{или}\ G(\text{Ак}^{\cdot+})=G_{\text{с.и}}+\frac{G_{\text{и.п}}}{1+\frac{1}{(\alpha[\text{Ак}])^{0,5}}}. \qquad (6.23)$$

Преобразование уравнения (6.23) в линейную форму дает выражение для зависимости выхода $G(\text{Ак}^{\cdot-})$ или $G(\text{Ак}^{\cdot+})$ от концентрации акцептора [Ак]:

$$\frac{1}{G(\text{Ак}^{\cdot+})-G_{\text{с.и}}}=\frac{1}{G_{\text{и.п}}}+\frac{1}{G_{\text{и.п}}\alpha^{0,5}[\text{Ак}]^{0,5}}. \qquad (6.24)$$

Обработка результатов по уравнению (6.23) позволяет найти величины $G_{\text{и.п}}$ и α. Например, для растворов CH_3Cl, C_2H_5Br и CH_3Br в циклогексане $G_{\text{и.п}}=3{,}9\pm0{,}1$.

Как отмечалось ранее, выход свободных ионов в углеводородах, имеющих разветвленную сферическую структуру, выше, чем в углеводородах нормального строения. По мнению Аллена и Шмидта [23], большие расхождения в величинах G (свободных ионов) в углеводородах связаны с различием в средних потерях энергии электронами при столкновении за время термализации. Они использовали трехмерную функцию Гаусса $(4r^2/\sqrt{\pi}\,b^3)\exp(-r^2/b^2)$ в качестве функции распределения ион-электронных пар по начальным расстояниям $f(r)$ для расчета вероятности P того, что ионы избегут рекомбинации:

$$P=\int_0^{\infty} f(r)\exp(-r_c/r)\,dr. \qquad (6.25)$$

Принимая начальный выход ионизации $G_{\text{и.п}}=4{,}3$, Аллен и Шмидт подсчитали значение параметра гауссова распределения b, эквивалентного расстоянию при максимальной вероятности, необходимому для нахождения выхода свободных ионов: $G_{\text{с.и}}=PG_{\text{и.п}}$. Так как $G_{\text{с.и}}$ в изооктане больше $G_{\text{с.и}}$ в *н*-гексане в ~3 раза [23, 24], то необходимо, чтобы характеристическая длина **термализации**

электрона в изооктане была на ~40% больше, чем в гексане. Однако Варман и Рзад [25] получили одну и ту же концентрационную зависимость выхода разложения акцептора электронов CH_3Br (10^{-3} — 1 М) для *н*-гексана, циклогексана и изооктана, хорошо описываемую уравнением (6.23). На основании полученных данных они считают, что распределение расстояний термализации приблизительно одинаково во всех трех случаях. Полный выход ионизации оказался равным ~4 $_{\text{и.п}}$/100 эВ для трех указанных углеводородов.

Мозумдер и Маги [26] рассчитали пробеги вторичных электронов с низкой энергией в *н*-гексане, исходя из величин тормозной способности с учетом потери энергии электронов на внутримолекулярные колебания. Пороговая энергия для возбуждения таких колебаний лежит в пределах 0,2—0,3 эВ. Электроны с энергиями ниже 0,4 эВ возбуждают межмолекулярные колебания среды (в углеводородах этот процесс протекает по механизму упругого рассеяния). Выход ионных пар описывается уравнением

$$G_{\text{и.п}} = \sum_i G_i \rho(T), \qquad (6.26)$$

где G_i — выход шпор, «блобов» и коротких треков[1]; $\rho(T)$ — вероятность возникновения ионных пар в шпоре, блобе, коротком треке при температуре T. $\rho(T)$ находится интегрированием:

$$\rho(T) = \int W(r, N) P(r, T)\, dr, \qquad (6.27)$$

где $W(r, N)$ — вероятность того, что электрон термализуется на расстоянии r и $r+dr$ от места образования; $P(r, T)$ — вероятность того, что электрон на этом расстоянии избежит рекомбинации с положительным ионом. $P(r, T)$ определяют по формуле Онзагера [7]:

$$P(r, T) = e^{-r_c(T)/r},$$

$W(r, N)$ — по уравнению

$$W(r, N) = \left(\frac{2\pi N L^2}{3}\right)^{-3/2} e^{-3r^2/2NL^2}, \qquad (6.28)$$

где N — число степеней свободы упругого рассеяния энергии электрона; L — средняя степень свободы упругого рассеяния.

Мозумдер и Маги [26] приняли, что верхний предел потерь на молекулярные колебания E_v равен 0,4 эВ, расстояние R_v, на

[1] Шпоры, блобы и короткие треки характеризуются следующими затратами энергии и размерами: шпоры — затрата энергии 10—40 эВ, размер 8,05 нм при 293 К и 9,14 нм при 203 К; блобы — 200—250 эВ, 9,50 нм при 293 К; короткие треки — 100—150 эВ, 13,20 нм при 293 К.

котором кинетическая энергия электрона уменьшается до E_v, равно 1,7 нм и потеря энергии на межмолекулярные колебания при одном столкновении зависит от температуры. При комнатной температуре она равна $5{,}5 \cdot 10^{-4}$ эВ.

Согласно Мозумдеру [11, 27], вероятность того, что электрон и положительный ион избегнут нейтрализации к моменту времени t, возрастает при понижении температуры. Так при $t = 10^{-8}$ с эта вероятность составляет 0,98 при 203 К, а при 253 и 293 К она равна 0,6 и 0,33 соответственно.

Берлин и Тальрозе [17] определили изменение распределения ионных пар по времени жизни $Q(t)$ при введении акцептора в радиолизуемую систему, воспользовавшись функцией распределения ионных пар по времени жизни, полученной Мозумдером [11], и нестационарным уравнением Смолуховского, применив метод «предписанной» диффузии. Для бинарной системы выход разрушения растворителя от концентрации акцептора получен в виде соотношения, не интегрируемого в известных функциях:

$$G(-D) = f([\text{Ак}]).$$

Результаты численного интегрирования при использовании различных приближений и типичных для углеводородных систем параметров создали возможность разделения всей области концентрационной зависимости на три участка, соответствующих трем концентрационным диапазонам. Для каждого участка были найдены достаточные приближения и получены следующие зависимости:

для первого —

$$\frac{G_0(-D)}{G(-D)} = 1 + a\,[\text{Ак}]^{0,5},$$

для второго —

$$\frac{G_0(-D)}{G(-D)} = b + d\,[\text{Ак}],$$

для третьего —

$$\frac{G_0(-D)}{G(-D)} = \exp(W\,[\text{Ак}])\,(b + d\,[\text{Ак}]),$$

где $G_0(-D)$ — выход распада растворителя в отсутствие акцептора; $G(-D)$ — выход распада растворителя в присутствии акцептора; a, b, d и W — постоянные величины для данной системы, зависящие от ее физических параметров.

Все рассмотренные теоретические подходы относятся к одной постоянной температуре, как правило комнатной, и к одному виду излучения. Чтобы убедиться в правильности данных представлений следует изучить влияние либо температуры, либо линейной передачи энергии (ЛПЭ).

6.2. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ С АКЦЕПТОРАМИ

Рассмотрим подробнее процессы, происходящие при радиолизе *н*-гексана в присутствии акцептора электронов гептилхлорида при различных температурах [28].

Если начальное пространственное распределение электронов характеризовать функцией $f(r)4\pi r^2dr$, которая представляет собой вероятность нахождения электрона в слое dr на расстоянии r от положительного иона, то очевидно, что

$$\int_0^\infty f(r)\,4\pi r^2 dr = 1$$

и справедливы следующие выражения:

$$G_{\text{рек}} = G_{\text{и.п}} \int_0^\infty f(r)\,P(r)\,4\pi r^2 dr, \qquad (6.29)$$

$$G_{\text{Ак}} = G_{\text{и.п}} \int_0^\infty f(r)\,[1 - P(r)]\,4\pi r^2 dr, \qquad (6.30)$$

где $G_{\text{рек}}$ — выход электронов, прорекомбинировавших с положительными ионами; $G_{\text{Ак}}$ — выход электронов, избежавших рекомбинации и захваченных акцептором; $P(r)$ — вероятность рекомбинации электрона с положительным ионом, первоначально находящихся на расстоянии r друг от друга. Разность выходов $G_{\text{и.п}}$ и $G_{\text{Ак}}$ соответствует выходу парной рекомбинации электронов и положительных ионов $G_{\text{рек}}$, т. е. $G_{\text{и.п}} - G_{\text{Ак}} = G_{\text{рек}}$. Поскольку вид функции $f(r)$ неизвестен, относительно него приходится делать различные допущения.

Функция распределения с широкой дисперсией

Предполагая, что функция $f(r) \sim \exp(-r^2/a^2)$ имеет вид гауссовой кривой, Мозумдер и Маги [26] вычислили величину $G_{\text{Ак}}/G_{\text{и.п}}$, использовав для вероятности избежать рекомбинации $(1-P)$ функцию Онзагера $\exp(-r_c/r)$. В качестве характерного расстояния между электроном и его материнским ионом они ввели эффективный радиус термализации электрона $r_{\text{эф}}$, находимый из условия

$$G_{\text{Ак}}/G_{\text{и.и.}} = \exp(-r_c/r) = \int_0^\infty f(r)\,[1 - P(r)]\,4\pi r^2\,dr. \qquad (6.31)$$

В таблице 6.1 приведены значения $r_{\text{эф}}$ для *н*-гексана [26]. Для функции $P(r)$ воспользуемся результатом Мончика [16], который рассмотрел задачу о нахождении вероятности рекомбинации двух разноименно заряженных частиц, находящихся первоначально на

Таблица 6.1

Зависимость величин радиуса $r_{\text{эф}}$ и отношения $D/K_{\text{Ак}}$ от температуры

T, К	$G_{\text{Ак}}$	r_c, нм	$r_{\text{эф}}$, нм	$\frac{G_{\text{и.п}}}{G_{\text{Ак}}}$	$1/q$, нм	$D/K_{\text{Ак}}$, нм$^{-1}$
195	0,47	0,0436	9,2	7,3	31,1	0,6
273	0,35	0,33	8,3	10,2	42,3	1,1
298	0,30	30,9	8,0	12,1	50,0	1,5
332	0,25	28,5	7,6*	14,7	64,3	2,5
358	0,22	27,0	7,4*	16,7	77,5	3,6

* Значения, полученные путем экстраполяции зависимости $r_{\text{эф}}$ от T [26].

расстоянии r друг от друга, в присутствии акцептора одной из этих частиц. Его расчет основывается на предположении, что движение зарядов в электрическом поле друг друга имеет диффузионный характер. Мончик [16] учитывал также возможность реакции с акцептором одной из этих частиц, например электрона, и считал, что если электрон находится на расстоянии ρ от положительного иона (ρ — радиус реакции двух частиц), то он рекомбинирует с ним с вероятностью, равной единице. Поэтому вероятность рекомбинации $P(q, r)$ определяется как доля потока электронов, дошедших до сферы с эффективным радиусом ρ вокруг положительного иона, и выражается соотношением (формулой Мончика)

$$P(q, r) = \frac{2\,[\exp(-qr)]\,[1 - \exp(-r_c/r)]}{1 + \exp(-2qr) + 2qr^2 r_c^{-1}\,[1 - \exp(-r_c/r)]}, \qquad (6.32)$$

справедливым при условии

$$q = (K_{\text{Ак}} C_{\text{Ак}}/D)^{0,5} \ll \rho^{-1}, \qquad (6.33)$$

где r — начальное расстояние между электроном и положительным ионом; r_c — радиус Онзагера; $D = D_+ + D_-$ — суммарный коэффициент диффузии положительных ионов и электронов; $K_{\text{Ак}}$ — константа скорости взаимодействия электрона с акцептором; $C_{\text{Ак}}$ — концентрация акцептора.

Физический смысл условия (6.33) заключается в том, что электрон до реакции с акцептором совершает достаточно много диффузионных скачков. Проверка выполнимости этого условия дана ниже.

Если $C_{\text{Ак}} = 0$, формула Мончика переходит в формулу Онзагера. Пусть при достаточно малых $C_{\text{Ак}}$ ($qr \ll 1$) среднее расстояние положительный ион — электрон характеризуется величиной $r_{\text{эф}}$, тогда приведенные в табл. 6.1 значения $r_{\text{эф}}$ для *н*-гексана и формула Мончика (6.32) позволяют найти зависимость отношения $K_{\text{Ак}}/D$ от температуры [32].

С помощью формулы Мончика составим отношение $P(r_{эф})/[1-P(r_{эф})]$, которое после введения безразмерных переменных $X=qr_{эф}$ и $Y=r_c/r_{эф}$ будут иметь следующий вид:

$$\frac{P}{1-P}=\frac{2[\exp(-X)][1-\exp(-Y)]}{1+\exp(-2X)+2[1-\exp(-Y)][X/Y-\exp(-X)]}. \qquad (6.34)$$

Используя численные значения величины $r_{эф}$, находим соответствующие значения Y. После подстановки значений Y в уравнение (6.34) получим однозначную связь между величинами $P/(1-P)$ и

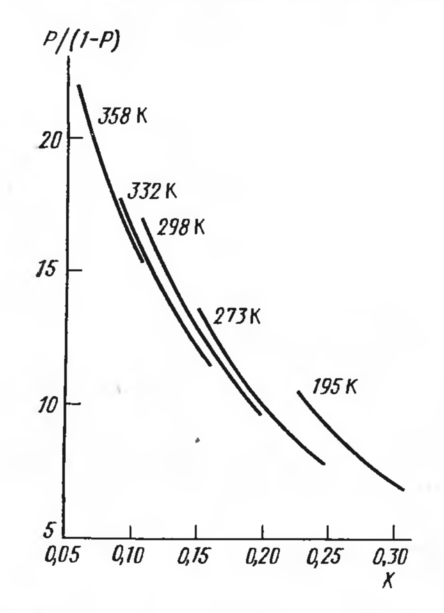


Рис. 6.1. Зависимость величины $P/(1-P)$ от $X=qr_{эф}$ при различных температурах

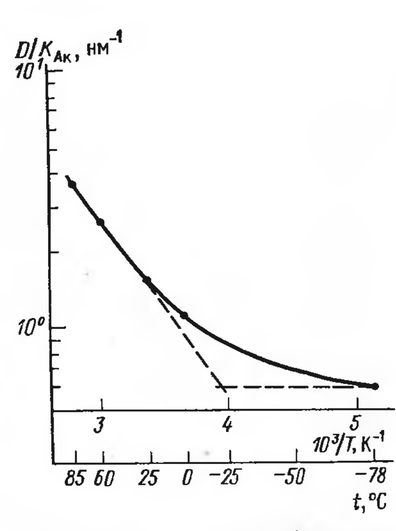


Рис. 6.2. Зависимость $D/K_{Ак}$ от температуры в *н*-гексане с добавкой 1-хлоргептана ($\rho=0{,}15$ нм)

X. Зависимость $P/[(1-P)]$ от X, показанная на рис. 6.1, представляет собой график уравнения (6.34) для различных температур. С другой стороны, при $X\ll 1$ отношение

$$P(q,\ r_{эф})/[1-P(q,\ r_{эф})]\approx G_{рек}/G_{Ак}\ , \qquad (6.35)$$

и оно может быть экспериментально определено.

Выход $G_{Ак}$ разложения 1-хлоргептана при концентрации его в *н*-гексане, равной 0,001 *М*, известен для разных температур. Используя значения $P/(1-P)$ для системы *н*-гексан — 1-хлоргептан (0,001 *М*) при различных температурах радиолиза, находим соответствующие им значения X (графическое решение уравнения (6.35)), а следовательно, и q. В расчетах принимали, что $G_{и.п}$ не зависит от температуры и равен $3{,}9_{и.п/100}$ эВ [25].

Как видно из табл. 6.1, величина $r_{эф}$ уменьшается, а отношение $D/K_{Ак}$ растет с повышением температуры. На рис. 6.2 приведена зависимость $D/K_{Ак}$ от температуры, которая указывает на возможность выделения двух температурных областей: $T<298$ К, где величина $D_{Ак}$, по-видимому, мало изменяется с температурой, и $T>298$ К, где эта величина растет. Это означает, что в области температур $298<T\leqslant 358$ К процесс акцептирования электронов молекулами добавки определяет его кинетическая стадия, в то время как в области температур $195\leqslant T<298$ К — диффузионная. Запишем, согласно работе [29], величину $K_{Ак}$ в виде

$$\frac{1}{K_{Ак}}=\frac{1}{K_{диф}}+\frac{1}{K_{хим}},$$

где $K_{диф}$ — константа скорости диффузии; $K_{хим}$ — константа скорости химической реакции электрона с молекулой акцептора. Тогда

$$\frac{1}{K_{Ак}}=\frac{1}{4\pi\rho D_0\exp(-E_{диф}/RT)}+\frac{1}{K^0_{Ак}\exp(-E_{хим}/RT)},$$

откуда следует, что

$$\frac{D}{K_{Ак}}=\frac{1}{4\pi\rho}+\frac{D_0}{K^0_{Ак}}\exp(-E_a/RT), \qquad (6.36)$$

где $E_a=(E_{диф}-E_{хим})$ — разность энергий активации диффузии и химической реакции электронов с молекулой акцептора.

Решая уравнение (6.36) методом последовательных приближений, находим для значений $D/K_{Ак}$, полученных для 1-хлоргептана в *н*-гексане, $\rho\simeq 0{,}15$ нм, $D_0/K^\circ_{Ак}\simeq 77$ нм, $E_a=16{,}3$ кДж/моль. Значение ρ показывает, что условие (6.33) уравнения (6.32) выполняется.

Принимая в соответствии с данными работы [30] энергию активации диффузии электронов в *н*-гексане $E_{диф}$, равной 18,0 кДж/моль, находим, что энергия активации $E_{хим}$ реакции электронов с 1-хлоргептаном составляет 1,7 кДж/моль.

Функция распределения с малой дисперсией

Значения величин ρ, $D_0/K^\circ_{Ак}$ и E_a из уравнения (6.36) получены в предположении, что функция распределения ионных пар по начальным расстояниям r положительный ион—электрон имеет вид гауссовой кривой [11, 26]. Значение $\rho=0{,}15$ нм представляется несколько заниженным, возможно потому, что реальная функция распределения $f(r)$ не является гауссовой. В самом деле гауссово распределение справедливо в том случае, если электростатическое взаимодействие между электроном и положительным ионом пренебрежимо мало, в действительности это не так, поскольку среднее начальное расстояние положительный ион — электрон меньше r_c.

Рассмотрим данные по радиолизу 1-хлоргептана, исходя из предположения, что $f(r)$ описывается дельтаобразной функцией с малой дисперсией [31]. Предварительно разберем механизм потери энергии вторичным электроном в конденсированной фазе.

Процесс потери энергии электроном можно разбить на два этапа. Первый, сравнительно короткий этап (скорость потери энергии электроном в этом случае $\leqslant 10^{15}$ эВ/с) определяется временем, за которое электрон теряет свою энергию от начальной (порядка потенциала ионизации) до значения E_v — энергии низшего возбужденного колебательного уровня молекул среды. Второй, гораздо более длительный этап представляет собой этап термализации. В течение этого этапа электрон теряет свою энергию от значения E_v до тепловой ($\sim 3/2\ kT$). Согласно Мозумдеру и Маги [26], энергия электрона в неполярных средах расходуется на возбуждение межмолекулярных колебаний (фононов), и средняя скорость потери энергии составляет всего лишь $\sim 10^{11}$ эВ/с. Если $\overline{r_v^2}$ — средний квадрат расстояния, на которое уходит электрон от материнского иона за время уменьшения его энергии до значения E_v, а $\overline{r^2}$ — средний квадрат расстояния, которое проходит электрон за время уменьшения его энергии от значения E_v до тепловой, то можно написать равенство

$$\overline{r_т^2}=\overline{r_v^2}+\overline{r^2},$$

где $\overline{r_т^2}$ — средний квадрат расстояния термализации.

В ходе термализации помимо потери энергии на возбуждение межмолекулярных колебаний электрон теряет свою энергию и на преодоление сил кулоновского поля положительного иона. Уравнение сохранения энергии [26] запишется в виде

$$E_v-\frac{e^2}{\varepsilon_{ст} r_v}=\frac{3}{2}kT-\frac{e^2}{\varepsilon_{ст} r_т}+NP(\Delta\zeta), \qquad (6.37)$$

где N — среднее число рассеяний, которое испытывает электрон за время термализации; P — вероятность передачи энергии на длине рассеяния L; $\Delta\zeta$ — средняя энергия колебательного кванта; N связано с $\overline{r^2}$ соотношением $N=\overline{r^2}/L^2$.

Для нахождения значений среднего радиуса термализации при разных температурах воспользуемся численными значениями величин $E_v=0{,}4$ эВ, $r_v=170$ нм, $P(\Delta\zeta)=5{,}5\cdot 10^{-4}$ эВ на одно столкновение и $L=50$ нм, приведенных в работе [26] для *н*-гексана, а также значениями величины $\varepsilon_{ст}$ в *н*-гексане как функции температуры [32, 33]. Теперь, зная все величины, входящие в уравнение (6.37), найдем значения $\bar{r}_т$ для разных температур. В предположении малой дисперсии $\overline{r_т^2}\simeq \bar{r}_т^2$ функция распределения $f(r)$ трансформируется в функцию $\delta(r-r_т)$. Тогда, пользуясь теоремой о среднем, в выражениях (6.29) и (6.30) для $G_{и.п}$ и $G_{Ак}$ можно вынести P и $(1-P)$ соответственно за знак интеграла при значении $r\simeq r_т$: $\quad G_{и.п}/G_{Ак}\approx P(q, \bar{r}_т)/[1-P(q, \bar{r}_т)]$.

Таким образом, в отличие от (6.34) отношение $G_{и.п}/G_{Ак}$ зависит от среднего радиуса термализации $\bar{r}_т$ электрона, а не от $r_{эф}$ [26]. Теперь найдем значение отношения $D/K_{Ак}$ для разных температур, решая уравнение (6.34) относительно X, но введя безразмерные переменные $X=q\bar{r}_т$ и $Y=r_c/\bar{r}_т$. После подстановки значений $Y=r_c/\bar{r}_т$ в уравнение (6.34) получим однозначную связь между величинами $P/(1-P)$ и $X=q\bar{r}_т$; зная же величины отношения $P/(1-P)$ для разных температур, находим соответствующие им значения X (графическое решение уравнения (6.34)). В табл. 6.2 приведены экспериментальные значения отношения $G_{и.п}/G_{Ак}$

Таблица 6.2

Зависимость среднего радиуса термализации $\bar{r}_т$ и отношения $D/K_{Ак}$ от температуры

T, К	$\varepsilon_{ст}$	r_c, нм	$\bar{r}_т$, нм	$G_{и.п}/G_{Ак}$	$1/q$, нм	$D/K_{Ак}$, нм$^{-1}$
195	2,030	42,1	6,1	7,3	17,2	0,18
273	1,920	31,8	5,5	10,2	20,9	0,26
298	1,885	29,7	5,3	12,1	23,4	0,33
332	1,856	27,0	5,2	14,7	27,1	0,44
358	1,832	25,4	5,1	16,7	30,6	0,56

для системы *н*-гексан — 1-хлоргептан (0,001 *М*) и соответствующие вычисленные величины $\bar{r}_т$ и $D/K_{Ак}$ при различных температурах радиолиза.

В нашем случае, как и при использовании гауссового распределения ион-электронных пар по начальным разделяющим расстояниям, зависимость отношения $D/K_{Ак}$ от температуры описывается уравнением (6.36). На рис. 6.3 приведена кривая, представляющая собой график уравнения (6.36) при следующих значениях параметров: $\rho=0{,}47$ нм, $D_0/K^\circ_{Ак}=60$ нм$^{-1}$ и $E_a=16{,}3$ кДж/моль, которые получены путем решения этого уравнения методом последовательных приближений. Легко видеть, что принятое приближение функции распределения $f(r)$ приводит к более разумному значению ρ, нежели при гауссовом распределении ($\rho\simeq 0{,}15$ нм). Значение E_a и, следовательно, величина $E_{хим}=2{,}9$ кДж/моль хорошо согласуются с результатами, полученными в первом случае. Значение $\rho\simeq 0{,}47$ нм также удовлетворяет условию (6.33).

6.3. ОЦЕНКА ВЕЛИЧИНЫ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОНА С МОЛЕКУЛОЙ 1-ХЛОРГЕПТАНА

Можно было думать, что наличие двух температурных областей для реакции электронов с акцептором (диффузионная и кинетическая) есть результат принятых приближений. Однако это не так. Данные, полученные Яковлевым с сотр. [34] для величин

подвижности электронов и констант скорости реакции электрона с акцептором (пирен) в *н*-гексане, представленные в виде зависимости $D/K_{Ак}$ от $1/T$ (рис. 6.4), показывают, что и в этом случае справедливо уравнение (6.36). В интервале температур $195 \leqslant T \leqslant 358$ К величина $D/K_{Ак}$ меняется в ~ 5 раз, так же как в системе *н*-гексан — 1-хлоргептан.

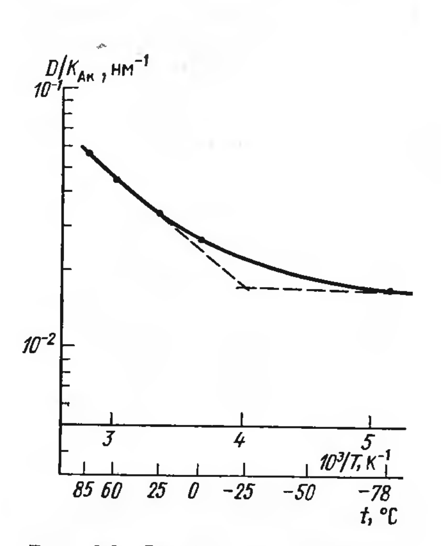


Рис. 6.3. Зависимость отношения $D/K_{Ак}$ от температуры в *н*-гексане с добавкой 1-хлоргептана ($\rho = 0{,}47$ нм)

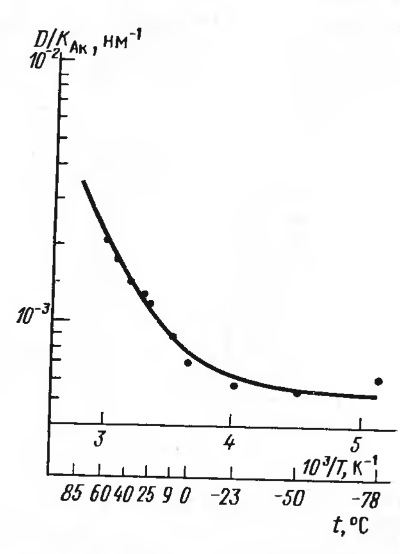


Рис. 6.4. Зависимость отношения $D/K_{Ак}$ от температуры в *н*-гексане с добавкой пирена. Точки— данные работы [39], кривая — результат расчета по уравнению (6.28), $\rho = 1{,}48$ нм, $D_0/K_0 = 12{,}6$ нм$^{-1}$, $E = 24{,}7$ кДж/моль

Если воспользоваться значениями подвижности электронов из работы [34] и отношениями $D/K_{Ак}$ из табл. 6.2, то можно оценить константу скорости реакции электрона с молекулой: $K_{Ак}$ электрона с 1-хлоргептаном при 195 и 339 К равны $1{,}0 \cdot 10^{10}$ и $7{,}6 \cdot 10^{11}$ $М^{-1} \cdot с^{-1}$ соответственно; $K_{Ак}$ электрона с пиреном в *н*-гексане равно $2{,}9 \cdot 10^{10}$ при 195 и $1{,}6 \cdot 10^{12}$ $М^{-1} \cdot с^{-1}$ при 339 К.

6.4. РАДИУСЫ РЕАКЦИИ ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНА АКЦЕПТОРАМИ В УГЛЕВОДОРОДАХ

Обработка данных из работ [34, 35] по уравнению (6.36) позволила оценить величины ρ и $E_а$. В табл. 6.3 включены эти данные, а также полученные для *н*-гексана с добавкой 1-хлоргептана.

Таблица 6.3

Радиусы реакции захвата электрона акцепторами в углеводородах [38]

Углеводород	Акцептор	ρ, нм	$E_а$, кДж/моль	$E^*_{диф}$, кДж/моль	$E_{хим}$, кДж/моль
н-Гексан	пирен	~1,5; 1,7*	24,7	18,0	—6,7
н-Гексан	1-хлоргептан	⩾0,5	15,1	18,0	2,9
Циклогексан	пирен	⩾0,5	23,9	15,5	—8,4
Пентадекан	пирен	~2,9; 2,3*	8,0	15,5	7,5
Изооктан	пирен бифенил	0,4; 1,5*	10,5	5,0	—5,5

* Значения взяты из работы [35].

Полученные величины ρ согласуются с приведенными в работе [35]. Исключение составляет значение ρ для пирена и бифенила в изооктане, где наблюдается расхождение в ~ 3 раза. Такое расхождение связано с некорректностью, допущенной в работе [35], при определении $K_{Ак}$ по формуле

$$\frac{4\pi D}{K_{Ак}} = \frac{D}{a\rho^2} + \frac{1}{\rho},$$

которая по существу совпадает с формулой (6.36) при $K_{хим} = 4\pi\rho^2 a$. Если считать, что a не зависит от температуры, то следует ожидать линейную зависимость между $D/K_{Ак}$ и D, позволяющую определить ρ. В случае *н*-гексана эта линейная зависимость соблюдается, в изооктане — нет, что может быть связано с температурной зависимостью a.

Данные табл. 6.3 не дают основания утверждать, что в реакции с акцептором участвует локализованный электрон, характеризующийся радиусом $\sim 1{,}6$ нм [35]. Действительно, оценить радиус локализованного электрона можно при использовании принципа неопределенности $\Delta P \Delta X \sim \hbar$ и теоремы о вириале (среднее по времени значение кинетической энергии электрона $T_к$ равно половине значения потенциальной энергии V, взятого с обратным знаком, $2T_к = -V$), которые позволяют записать соотношение

$$r_e^2 v = \hbar / m_e$$

или

$$r_e^2 v_{RH} = r_e^2 v_{H_2O}.$$

Отсюда

$$r_{e,RH} = r_{e,H_2O} \left[\frac{v_{H_2O}}{v_{RH}} \right]^{0,5} = r_{eH_2O} \left[\frac{\lambda_{макс,RH}}{\lambda_{макс,H_2O}} \right]^{0.5},$$

где r_e — радиус локализованного электрона.

Известно, что радиус гидратированного электрона $\leqslant 0{,}3$ нм, а его $\lambda_{\text{макс}H_2O} \simeq 700$ нм [36]. Максимум поглощения электрона в углеводородах лежит в области ~ 2000 нм [37]. Следовательно, радиус локализованного состояния электрона в углеводородах не должен заметно превосходить 0,5 нм, что существенно меньше значения $\rho \simeq 1{,}6$ нм, полученного в работе [35]. Таким образом, большие значения ρ (см. табл. 6.3) не согласуются с радиусом локализованного электрона, скорее они связаны с участием в реакции захвата квазисвободного электрона. Длина волны такого электрона $\lambda \simeq (300/T)^{0,5}$ нм согласуется с большими значениями ρ.

Наблюдаемая температурная зависимость $E_{\text{Ак}}$ может быть связана со сдвигом равновесия

$$\bar{e}_{\text{л}} \rightleftarrows \bar{e}_{\text{о}},$$

здесь $\bar{e}_{\text{л}}$ и $\bar{e}_{\text{о}}$ — электрон в локализованном и квазисвободном состояниях, вероятности которых определяются больцмановским фактором $e^{-E_{\text{а}}/kT}$, где $E_{\text{а}}$ — соответствующая энергия активации.

Малые значения радиуса реакции захвата электрона ($\rho \geqslant 0{,}5$ нм) не противоречат участию в реакции локализованного электрона. Действительно, в этом случае

$$\rho = r_{\text{Ак}} + r_e = [0{,}4 + (\leqslant 0{,}5)] \leqslant 0{,}9 \text{ нм},$$

где $r_{\text{Ак}}$ — радиус молекулы акцептора.

6.5. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ВЫХОДОВ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ АКЦЕПТОРА ЭЛЕКТРОНОВ

Рассмотрим концентрационные зависимости выходов продуктов разложения 1-хлоргептана при температурах 195 и 358 К в координатах $G_{\text{и.п}}/G_{\text{Ак}}$—$C_{\text{Ак}}$. Попытаемся рассчитать концентрационные зависимости на основании значений $D/K_{\text{Ак}}$, исходя из предположения, что $f(r)$ обладает малой дисперсией. Тогда средняя длина термализации электрона $r_{\text{т}}$, определенная в таком приближении (см. табл. 6.2), не будет зависеть от введения в систему акцептора. Значения $D/K_{\text{Ак}}$ позволяют рассчитать зависимость $D/K_{\text{Ак}}$ от $C_{\text{Ак}}$, так как $q = (K_{\text{Ак}} C_{\text{Ак}}/D)^{0,5}$ однозначно определяет отношение $G_{\text{и.п}}/C_{\text{Ак}}$. В табл. 6.4 приведены вычисленные значения величин $G_{\text{и.п}}/G_{\text{Ак}}$ для концентраций 1-хлоргептана, удовлетворяющих условию (6.27). Как видно из табл. 6.4, экспериментальные и расчетные величины согласуются недостаточно удовлетворительно. Возможно, причиной такого несоответствия являются использованные при решении этой задачи упрощения.

Таблица 6.4

Зависимость экспериментальных и расчетных величии отношения $G_{\text{и. п}}/G_{\text{Ак}}$ от концентрации 1-хлоргептаиа в *н*-гексане

$C_{\text{Ак}}$, М	$G_{\text{и. п}}/G_{\text{Ак}}$			
	$T = 195$ К		$T = 358$ К	
	экспери-мент	расчет	экспери-меит	расчет
0,001	7,3	18,0	16,7	34,6
0,008	3,3	3,3	13,4	13,4
0,03	1,7	0,89	7,0	5,2
0,10	0,73	0,21	3,9	1,8

Все приведенные рассмотрения показывают, что выбор распределения ионных пар весьма произволен и не позволяет провести расчет с достаточно большой точностью. В работе [39] сделана попытка нахождения функции распределения ион-электронных пар по расстояниям в *н*-гексане, на основе зависимости радиационно-химического выхода ионных пар, избежавших рекомбинации, от концентрации акцептора. Найденная зависимость $f(r)$ была использована для расчета выхода ион-электронных пар от напряженности электрического поля и температуры. Получено хорошее соответствие расчетных и экспериментальных зависимостей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Buchnan J. W., Williams F. — J. Chem. Soc., 1966, vol. 44, p. 4377.
2. Williams F. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 3954.
3. Полак Л. С., Черняк Н. Я., Щербакова А. С. — Химия высоких энергий, 1968, т. 2, с. 317.
4. Freeman G. F., Fayadh J. M. — J. Chem. Phys., 1965, vol. 43, p. 86.
5. Freeman G. R. — J. Chem. Phys., 1967, vol. 46, p. 2822.
6. Freeman G. R. — In: Radiat. Chem. II, Intern. Conf. sponsored Argonne Nat. Lab. Washington, 1968, p. 339.
7. Onsager L. — Phys. Rev., 1938, vol. 54, p. 554.
8. Sato S., Terao T., Kono M., Shida S. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1967, vol. 40, p. 1818.
9. Hummel A. — J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, p. 3268.
10. Freeman G. R. — Adv. Chem. Ser., 1968, vol. 82, p. 339.
11. Mozumder A. — J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, p. 1659.
12. Ли Д. Действие радиации на живые клетки. М., 1963, с. 25.
13. Hummel A., Allen O. D., Watson F. H. — J. Chem. Phys., 1966, vol. 44, p. 3431.
14. Magee J. L., Tayler A. B. — J. Chem. Phys., 1972, vol. 56, p. 3061.
15. Sato S. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1968, vol. 41, p. 304.
16. Monchik L. — J. Chem. Phys., 1958, vol. 24, p. 381.
17. Берлин Ю. Л., Тальрозе В. Л. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1971, vol. 3, p. 97.
18. Yamazaki H., Shimsaka K. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, vol. 43, p. 2713.
19. Warman J. M., Asmus K.—D., Schuler R. H. — Adv. Chem. Ser., 1968, vol. 82, p. 25.
20. Schiller R. — J. Chem. Phys., 1965, vol. 43, p. 2760.
21. Schiller R. — J. Chem. Phys., 1967, vol. 47, p. 2278.
22. Rzad S. J., Warman J. M. — J. Chem. Phys., 1968, vol. 49, p. 2861.
23. Schmidt W. F., Allen A. O. — J. Phys. Chem., 1968, vol. 72, p. 3730.
24. Schmidt W. F., Allen A. O. — Science, 1968, vol. 160, p. 301.
25. Warman J. M., Rzad S. J. — J. Chem. Phys., 1970, vol. 52, p. 485.
26. Mozumder A., Magee J. L. — J. Chem. Phys., 1967, vol. 47, p. 939.
27. Mozumder A. — In: Adv. in Radiat. Chemistry, Wiley-Interscience. N. Y., 1969, p. 3.
28. Аршакуни А. А., Бяков В. М., Пичужкин В. И., Сараева В. В. — Химия высоких энергий, 1973, т. 7, с. 523.

29. Waite T. R. — J. Chem. Phys., 1960, vol. 32, p. 21.
30. Minday R., Schmidt L. D., Davis H. T. — J. Chem. Phys., 1971, vol. 54, p. 3112.
31. Аршакуни А. А., Бяков В. М., Пичужкин В. И., Сараева В. В. — Химия высоких энергий, 1975, т. 9, с. 203.
32. Moriott A. A., Smith E. R. Table of dielectric constants of pure liquids. Washington, 1951.
33. Handbuch, Londolt-Börnstein, Band II, Teil 6, 1959, S. 618.
34. Яковлев Б. С., Бориев И. А., Балакин А. А. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1974, vol. 6, p. 23.
35. Бориев И. А. Дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Черноголовка, 1974.
36. Харт Э., Анбар М. Гидратированный электрон. М., 1973.
37. Baxendale J. H., Bell C., Wardman P. — J. Chem. Soc. Farad. Trans., part 1, 1973, vol. 69, p. 776.
38. Аршакуни А. А. Дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. М., 1974.
39. Райцимринг А. М., Рапацкий Л. А. — Химия высоких энергий, 1983, т. 17, № 1, с. 35.

Глава 7

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИОЛИЗА АЛКАНОВ

Основными продуктами жидкофазного радиолиза алканов являются водород, низкомолекулярные олефины и алканы с числом атомов углерода, бóльшим или меньшим, чем в исходной молекуле, димеры и полимерные продукты. Существует несколько подходов при рассмотрении механизмов их образования. Довольно распространенным является деление продуктов на «радикальные» и «молекулярные». Радикальная часть продуктов определяется долей активных частиц главным образом радикалов, которые успели продиффундировать за пределы шпоры и прореагировали в объеме [1, 2]. К молекулярным относят часть продуктов, на которую не оказывают влияния акцепторы радикалов. По оценке Холройда [2], доля радикалов, вышедших из шпоры, составляет ~70% от образовавшегося количества, а выход молекулярных продуктов — не менее 30% от общего выхода продуктов.

Другой подход основан на выделении из величины выхода продуктов радиолиза «ионной» составляющей, которая определяется изменением выхода продуктов в присутствии акцепторов электронов и положительных зарядов. Так, ионная составляющая выхода водорода для алканов различной структуры колеблется в пределах 30—70% от определяемой величины $G(H_2)$ [3, 4].

Наиболее общим является рассмотрение механизма образования продуктов радиолиза в мономолекулярных и бимолекулярных процессах с привлечением реакций, в которых участвуют свободные радикалы, возникающие в результате разрыва С—Н- и С—С-связей возбужденных молекул алканов. В *н*-алканах основная часть радикалов представлена радикалами, образовавшимися при разрыве С—Н-связей метиленовой и метильных групп, при этом принимают, что разрыв С—Н-связи метильной группы менее вероятен, чем разрыв С—Н-связи в метиленовой группе. Выход разрыва С—С-связи, приводящего к образованию радикалов меньшего размера, чем родительская молекула, составляет меньшую величину, чем выход разрыва С—Н-связи, и обратно пропорционален энергии диссоциации данной связи [3, 5]. Разрыв С—С-связи происходит преимущественно в положении 2—3 и 3—4, однако для углеводородов тяжелее *н*-декана этот разрыв становится равновероятным для всех положений С—С-связи внутри молекулы [5—8]. Некоторые авторы считают, что разрыв С—С-связи равновероятен во всех положениях и для более легких алканов [9, 10].

В разветвленных алканах доля разрыва С—С-связи больше, чем в *н*-алканах. При этом наиболее легко разрываемой связью С—С является та, которая имеет наибольшее число других примыкающих углерод-углеродных связей, как показывают масс-спектрометрические исследования [11, 12] и исследования спектров флуоресценции, наблюдаемых при облучении изоалканов светом $\lambda_{возб}=165$ нм [12, 13]. Существует корреляция между распределением положительного заряда (так же как локализацией энергии возбуждения) и вероятностью разрыва С—С-связи в месте разветвления. Эта особенность обусловливает изменение в распределении продуктов радиолиза: в изоалканах выход водорода заметно ниже, а выход метана, легких алканов и легких олефинов значительно выше, чем в линейных углеводородах.

В случае радиолиза жидких цикланов сохраняются рассмотренные выше закономерности: разрыв С—С-связи менее эффективен, чем разрыв С—Н-связи, и $G(H_2)$ в неразветвленных циклоалканах близок к значению $G(H_2)$ для *н*-алканов (табл. 7.1).

Таблица 7.1

Выход основных продуктов радиолиза жидких алканов, мол/100 эВ

Углеводород	$G(H_2)$	ΣG алканов C_1-C_{n-1}	ΣG олефинов C_2-C_{n-1}	ΣG олефинов C_n	ΣG алканов $C_{n+1}-C_{2n-1}$	ΣG димеров $C_{2n}H_{4n+4}$
н-Алканы от C_5H_{12} до $C_{16}H_{34}$	5,17±0,07	1,10	0,38	2,20	0,56	0,7—1,40 [5]
Циклогексан	5,60±0,10	0,04	0,21	3,60±0,20	—	1,7±0,5 [17, 18]
		0,10	—	3,20±0,20	—	2,00±0,10 [19]
Метилциклогексан	4,20—4,60	0,11	0,19	—	—	—[19]
2,3-Диметилбутан	3,77	3,96	2,99	0,35	1,02	0,22 [20]
2,2,4-Триметилпентан	3,53	4,62	4,06	0,70	0,92	0,85 [21]
	3,50	4,70	3,40	—	1,10	—[22]
2,2,5-Триметилгексан	2,85	2,61	4,59	2,25	0,92	0,54 [21]

Фрагментация разветвленных циклоалканов происходит аналогично фрагментации изоалканов. Образование водорода связано главным образом с распадом возбужденных молекул углеводорода и с последующими реакциями термализованных и «горячих» атомов водорода. Совокупность этих процессов обычно представляют в виде реакций [14]:

$$RH \rightsquigarrow RH^* - \begin{cases} \rightarrow H + \dot{R}, & (7.1) \\ \rightarrow H' + \dot{R}, & (7.2) \\ \rightarrow H_2 + R(-H), & (7.3) \end{cases}$$

$$RH \rightsquigarrow \begin{matrix} [RH^{\cdot+} + \bar{e}] - \\ [M^+ + \bar{e}] - \end{matrix} - \begin{cases} \rightarrow H + \dot{R}, & (7.4) \\ \rightarrow H' + \dot{R}, & (7.5) \\ \rightarrow H_2 + R(-H), & (7.6) \end{cases}$$

$$H(H') + RH \rightarrow H_2 + \dot{R}, \quad (7.7)$$

здесь RH^* — возбужденная молекула углеводорода; $[RH^{\cdot+}+\bar{e}]$ — ион-электронная пара; M^+ — фрагментарный ион, возникающий при распаде возбужденного иона $RH^{\cdot+}$; H — термализованный атом водорода; H′ — горячий атом водорода; $\dot{R}$ — углеводородный радикал. Определение доли каждой реакции в общем выходе водорода выполнено для очень малого числа углеводородов. Шида и сотр. [14], используя различные акцепторы и дейтерированные алканы, показали, что при радиолизе жидкого *н*-бутана и *н*-пропана водород образуется в большей или меньшей степени в результате всех шести реакций (7.1)—(7.6). Величины $G(H_2)$ составляют 0,7 и 0,5 для реакций (7.1) и (7.4), 1,4 и 0,5 — для реакций (7.2) и (7.5) и 0,6 и 1,0 мол/100 эВ для реакций (7.3) и (7.6). При радиолизе циклогексана [15] водород образуется преимущественно в результате рекомбинации ион-электронных пар, приводящей к образованию возбужденных молекул циклогексана. Величина $G(H_2)$ составляет 1,2 и 2,4 для реакций (7.1) и (7.4) и 0,4 и 1,6 мол/100 эВ для реакций (7.3) и (7.6), тогда как выход горячих атомов водорода при распаде *цикло*-C_6H_{12} составляет только ~5%. По данным Горовица [16], выход горячих атомов водорода в циклогексане по реакции (7.5) равен 0,17 атом/100 эВ.

Образование низкомолекулярных олефинов и алканов происходит в процессах распада возбужденных молекул углеводорода при разрыве С—С-связи (молекулярный путь образования):

$$RH^* - \begin{cases} \rightarrow r_1H + r_2(-H), & (7.8) \\ \rightarrow \dot{r}_1 + \dot{r}_2, & (7.9) \end{cases}$$

$$[RH^{\cdot+} + \bar{e}] - \begin{cases} \rightarrow r_1H + r_2(-H), & (7.10) \\ \rightarrow \dot{r}_1 + \dot{r}_2, & (7.11) \end{cases}$$

$$[M^+ + \bar{e}] - \begin{cases} \rightarrow r_1H + r_2(-H), & (7.12) \\ \rightarrow \dot{r}_1 + \dot{r}_2. & (7.13) \end{cases}$$

Радикальный путь образования низкомолекулярных олефинов и алканов связан с последующими реакциями осколочных ($\dot{r}_1$, $\dot{r}_2$) и родительских ($\dot{R}$) углеводородных радикалов — реакциями диспропорционирования, рекомбинации и взаимодействия радикалов с молекулой исходного углеводорода:

$$\dot{r}_1(\dot{r}_2) + \dot{r}_1(\dot{r}_2) - \begin{cases} \rightarrow r_1H + r_2(-H)\ [r_1(-H) + r_2H], & (7.14) \\ \rightarrow RH\ [r_1r_1,\ r_2r_2]. & (7.15) \end{cases}$$

$$\dot{r}_1(\dot{r}_2)+\dot{R}-\begin{cases}\to r_1H(r_2H)+R(-H)\,[RH+r_1(-H) \text{ или } r_2(-H)], & (7.16)\\ \to r_1R(r_2R), & (7.17)\end{cases}$$

$$\dot{r}_1(\dot{r}_2,\ \dot{R})+RH\to r_1H(r_2H,\ RH)+\dot{R}. \qquad (7.18)$$

Роль каждой из реакций обусловлена структурой исходного углеводорода и существенно зависит от температурных условий радиолиза [5, 6, 17].

Олефины с тем же числом углеродных атомов, что и в исходном углеводороде, образуются как в процессах распада возбужденных молекул углеводорода при разрыве С—Н-реакции (7.3) и (7.6), так и в радикальных процессах — реакции (7.16) и (7.19):

$$\dot{R}+\dot{R}-\begin{cases}\to RH+R(-H), & (7.19)\\ \to RR. & (7.20)\end{cases}$$

Углеводороды с промежуточной молекулярной массой и димеры образуются путем статистической комбинации различных углеводородных радикалов, возникающих при разрыве С—С- и С—Н-связей возбужденных молекул углеводорода — реакции (7.15), (7.17) и (7.20). Для ряда алифатических и циклических алканов проведены подробные исследования влияния температуры, и мощности дозы, различных акцепторов, изотопного замещения и других факторов на состав и величину выхода продуктов радиолиза [1—3, 5, 6, 15—18, 20—25]. Показано, что радикальные реакции играют большую роль в радиолитических процессах. Тем не менее значительная часть продуктов радиолиза возникает в результате непосредственного распада возбужденных молекул углеводородов, и доля продуктов за счет мономолекулярного распада может составлять $\simeq 60\%$ от измеряемого выхода [22]. При этом в линейных алканах и циклоалканах образуется молекулярный водород и олефин (H_2+гексен при радиолизе *н*-гексана [5, 23, 24, 26], H_2+циклогексен при радиолизе циклогексана [1—3, 15, 17, 18]), в изоалканах образуются эквивалентные количества низкомолекулярного алкана и соответствующего олефина (изобутана и изобутилена при радиолизе изооктана [6, 22, 25]).

Обращает внимание аномальное распределение выходов продуктов группы C_{n+1} по сравнению с продуктами группы C_{n+2}, C_{n+3} и т. д., образующихся при радиолизе нормальных алканов. В работе [27] проведен разбор данных по выходам насыщенных продуктов с промежуточной молекулярной массой, основное внимание уделено наблюдающейся аномалии. Ранее аномальное распределение было объяснено Гойманом [28] для случая *н*-гексана тем, что в образование линейного изомера C_7 помимо реакции $\dot{C}H_3+\dot{C}_6H_{13}$ вносят большой вклад реакции рекомбинации линейных осколочных радикалов.

Количественная кинетическая обработка радиационных выходов C_i, измеренных Панчини и др. [29] для *н*-пентана и *н*-гексана, показала, что это объяснение не является удовлетворительным. Отмечено, что экспериментально найденное распределение продуктов в группе C_{n+1} весьма близко к относительному содержанию связей С—Н различного типа в молекуле алкана. В работе [27] предложена гипотеза, которая утверждает, что все продукты группы C_{n+1}, как линейные, так и разветвленные, образуются в основном путем внедрения по связям С—Н появляющегося при радиолизе метилена в синглетном состоянии, а не путем рекомбинации материнских гексильных радикалов с метильными радикалами. Распределение продуктов в группе C_{n+1} характерно для реакции электронно-возбужденных метиленовых бирадикалов с алканами, т. е. близко к статистическому [30, 31].

Все рассмотренные ранее закономерности относятся к малым дозам, когда не происходит ни прямого, ни сенсибилизированного действия излучения на образовавшиеся стабильные продукты радиолиза. Теперь рассмотрим более глубокие превращения углеводородов. В качестве примера на рис. 7.1 представлена зависимость от дозы выходов главных продуктов радиолиза циклогексана [32]. Понижение выходов циклогексена, гексена-1, дициклогексила с повышением дозы указывает на участие их во вторичных реакциях. В области малых доз (10^2—10^3 Гр) наблюдается удовлетворительный баланс водорода и обнаруженных продуктов радиолиза [33]. При указанных дозах и комнатной температуре соответствие нарушается. Для *н*-гексана и циклогексана избыток водорода составляет 1—2 мол/100 эВ поглощенной энергии. При радиолизе жидких алканов тяжелые продукты возникают в ходе вторичных реакций, при этом с ростом дозы выход их увеличивается от нуля до 2—3 мол/100 эВ в расчете на выделившийся водород.

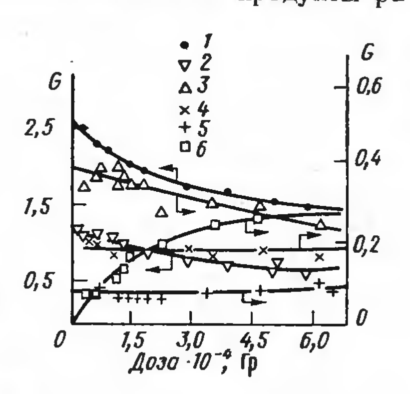


Рис. 7.1. Зависимость выхода продуктов радиолиза циклогексана от дозы: *1* — циклогексен; *2* — бициклогексил, *3* — гексен-1; *4* — метилциклопентан; *5* — *н*-гексан; *6* — циклогексил — циклогексен [32]

Одновременно с этим наблюдается некоторое изменение элементного состава тяжелых продуктов: увеличение содержания углеводорода и снижение содержания водорода в связи с возрастанием в них количества непредельных соединений. С повышением линейной плотности энергии используемого излучения и температуры, при которой проводится облучение, выход тяжелых продуктов увеличивается [33, 34]. Для гомологического ряда жидких *н*-алканов при малых дозах и комнатной температуре вероятность образования тяжелого остатка растет с увеличением

длины цепи [5, 35]. Характерной особенностью тяжелой фракции является интенсивная полоса поглощения в ультрафиолетовом спектре облученных алканов, в значительной степени поглощение обусловлено присутствием диенов и полиенов [36]. Протекание новых реакций при радиолизе становится возможным по мере накопления в системе заметного количества основных продуктов превращения исходного алкана — олефинов и димеров. Так как потенциалы ионизации и возбуждения таких продуктов обычно ниже, чем у молекул исходного углеводорода, то они становятся акцепторами энергии или заряда и подвергаются сенсибилизированному радиолизу. Вероятность превращения исходной возбужденной молекулы алкана при этом, естественно, снижается. Определенный вклад в снижение выходов основных первичных реакций может вносить также захват атомов водорода и радикалов $\dot{R}$ олефинами.

Число звеньев мономера в молекулах тяжелых продуктов повышается с одновременным образованием в них систем сопряженных двойных связей, т. е. диенов и полиенов, поэтому можно предположить, что при сенсибилизированном радиолизе продуктов главную роль играют реакции дегидрирования с отрывом молекул и атомов водорода. Именно эти реакции объясняют существование значительного количества «избыточного» водорода.

При облучении алканов и циклоалканов излучениями с высокой ЛПЭ наблюдали понижение выходов олефинов и димеров. Так, при облучении циклогексана α-частицами с энергией 22,9 МэВ (ЛПЭ=65 эВ/нм) начальные выходы циклогексена (G=2,23) и дициклогексила (G=1,22) меньше, чем для излучения с низкой ЛПЭ. Начальный же выход водорода почти не уменьшается, а при ЛПЭ>1 эВ/нм даже увеличивается по сравнению с выходом водорода при γ-радиолизе [34]. Это говорит о том, что в треках протекает большое количество реакций и состав продуктов не ограничивается перечисленными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хенли Э., Джонсон Э. Радиационная химия. (Пер. с англ. В. Н. Лысцова). М., 1974, с. 281.
2. Burns W. G., Holroyd R. A., Klein G. W. — J. Phys. Chem., 1966, vol. 70, p. 910.
3. Földiák G., György I., Wolnárovits L. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1976, vol. 8, p. 575.
4. Bansal K. M., Rzad S. J. — J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, p. 2381.
5. Rappoport S., Gäumann T. — Helv. Chim. Acta, 1973, vol. 56, p. 531.
6. Rappoport S., Gäumann T. — Helv. Chim. Acta, 1973, vol. 56, p. 2861.
7. Сараева В. В., Пичужкин В. И. — Деп. ВИНИТИ. М., 1973, № 5573—73, 23 с.
8. Муратбеков М. Б., Затонский С. В., Сараева В. В. — Химия высоких энергий, 1971, т. 5, с. 134.
9. Saatzer P. M., Koob R. D., Gordon M. S. — J. Chem. Soc., Farad. Trans., 1977, part 2, vol. 73, p. 829.

10. György I., Földiák G. — Izotóptechnika, 1976, vol. 19, p. 248.
11. Lorquet J. C., Hall G. G. — Mol. Phys., 1965, vol. 9, p. 29.
12. Rothman W., Hirayma F., Lipsky S. — J. Chem. Phys., 1973, vol. 58, p. 1300.
13. Lipsky S. — In: Chem. Spectroscopy and Photochem. Vacuum-Ultraviolet. Boston, 1974, p. 495.
14. Shida S., Hatano Y. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1976, vol. 8, p. 171.
15. Макаров В. М., Полак Л. С. — Inter. J. Radiat. Phys., Chem., 1976, vol. 8, p. 187.
16. Horowitz A., Rajbenbach L. A. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1973, vol. 5, p. 163.
17. Своллоу А. Радиационная химия / Под ред. И. В. Верещинского. (Пер. с англ. Н. А. Славинской, С. А. Кабакчи). М., 1976, с. 170.
18. Макаров В. И., Полак Л. С. — В кн.: Эксперим. и теорет. исслед. неравновесн. физ.-хим. процессов, вып. 2. М., 1974, с. 290.
19. Макаров В. И. Дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. М., 1970.
20. Castello G., Grandi F., Munari S. — Radiat. Res., 1974, vol. 58, p. 176.
21. Castello G., Grandi F., Munari S. — Radiat. Res., 1975, vol. 62, p. 323.
22. Пичужкин В. И., Сараева В. В., Бах Н. А. — Химия высоких энергий, 1970, т. 4, с. 317.
23. Углеводороды. Аспекты радиолиза / Под ред. Ю. Уанье и Т. Геймана. (Пер. с англ. И. В. Верещинского и А. П. Подсобляева). М., 1971, с. 163.
24. Shinsaka R., Shida S. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, vol. 43, p. 3728.
25. Сараева В. В. Дис. на соиск. учен. степени докт. хим. наук. М., 1970.
26. Аршакуни А. А., Пичужкин В. И., Сараева В. В. — Химия высоких энергий, 1973, т. 7, с. 465.
27. Авдонина Е. Н., Макаров В. И. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1972, vol. 4, p. 295.
28. Widmer H., Gäumann T. — Helv. Chim. Acta, 1963, vol. 46, p. 2766; p. 2780.
29. Panchini E., Santoro V., Spadaccini G. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1970, vol. 2, p. 147.
30. Doering von, W., Buttery R. G., Longulin R. G., Chandnuri N. — J. Amer. Chem. Soc., 1956, vol. 78, p. 3224.
31. Doering von W., Prinzbach H. — Tetrahedron, 1959, vol. 6, p. 24.
32. Ho S. K., Freeman G. R. — J. Phys. Chem., 1964, vol. 68, p. 2186.
33. Авдонина Е. Н., Несмеянов Ан. Н. — ДАН СССР, 1980, т. 250, с. 375.
34. Burns W. G., Reed C. R. — Trans. Farad. Soc., 1970, vol. 66, p. 2159.
35. Авдонина Е. Н. — Radiation Effects, 1977, vol. 31, p. 241.
36. Радиолиз углеводородов / Под ред. А. В. Топчиева и Л. С. Полака. М., 1962. 268 с.; Спектры поглощения различных облученных алканов в ультрафиолетовой области, с. 39.

Глава 8

РАДИОЛИЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ АЛКАНОВ. РАДИОЛИЗ НОРМАЛЬНЫХ АЛКАНОВ

В седьмой главе рассмотрены возможности образования стабильных продуктов при радиолизе нормальных алканов. В работе [1] показано, что при радиолизе нормальных алканов выходы родительских радикалов увеличиваются, а общий выход фрагментарных радикалов уменьшается, если длина углеродной цепочки возрастает от шести до шестнадцати (табл. 8.1).

Таблица 8.1

Выходы главных разрывов С—С- и С—Н-связей при радиолизе *н*-алканов [1]

н-Алкан	$G(C_1 - C_{n-1})$	$G(\dot{C}_n)$	$\Sigma G(C_1 - C_n)$
н-Гексан	1,5	4,7	6,2
н-Гексадекан	0,7	5,5	6,2

Увеличение числа С—С-связей в молекуле приводит к тому, что энергия возбуждения распределяется по бо́льшему числу связей и эффективность разрыва С—С-связей понижается.

8.1. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАДИОЛИЗ *Н*-ГЕПТАНА

Радиолиз *н*-гептана изучен в интервале температур от —78 до 90°С [2—4]. Идентифицированы при 0°С и мощности дозы 3,6 Гр/с (интервалы доз $1\cdot10^3$—$2\cdot10^4$ Гр) следующие продукты радиолиза. В скобках приведены значения выходов (мол/100 эВ).

Водород (4,8);

низкомолекулярные углеводороды: метан (0,16), этан (0,29), этилен (0,16), пропан (0,31), пропилен (0,10), бутан (0,35), бутены (0,05), пентан (0,25), пентены (0,30), гексан (0,10), гептены (2,25);

промежуточные углеводороды: *н*-нонан (0,035), *н*-декан (0,038), 4-метилнонан, 4-этилоктан, 4-пропилгептан (в сумме 0,21), *н*-ундекан (0,041), 5-метилдекан (0,077), 5-этилнонан (0,050), 4-пропилоктан (0,040), *н*-додекан (0,043), 6-метилундекан (0,072), 5-этилдекан (0,072), 4-пропилнонан (0,040);

димерные углеводороды: тетрадекан (0,060), 6-метилтридекан (0,161), 5-этилдодекан (0,152), 4-пропилундекан, 6,7-диметилундекан (в сумме 0,175), 6-метил-5-этилундекан (0,232), 6-метил-4-пропилдекан (0,133), 4,5-дипропилоктан (0,040), 5,6-диэтилдекан (0,106), 5-этил-6-пропилнонан (0,140).

Ошибка в определении выходов углеводородов не превышала 5—10% от измеряемой величины.

Тяжелые непредельные углеводороды состава C_9—C_{14} в исследованном интервале доз обнаружены не были. При повышении температуры выходы водорода и низкомолекулярных легких непредельных углеводородов немного возрастают, выходы предельных легких углеводородов и димеров растут значительно, выходы промежуточных углеводородов с повышением температуры падают. На рис. 8.1 приведена зависимость выходов возникающих

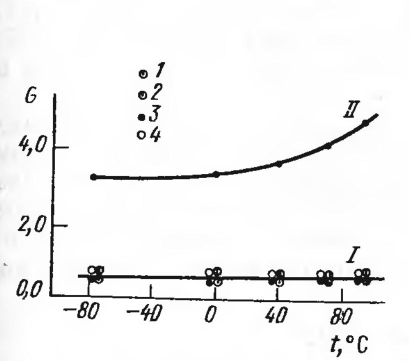


Рис. 8.1. Зависимость радиационных выходов радикалов от температуры при радиолизе *н*-гептана. *I* — легкие радикалы: *1* — $\dot{C}_2H_5$; *2* — $\dot{C}_3H_7$; *3* — $\dot{C}_4H_9$; *4* — $\dot{C}_5H_{11}$; *II* — гептильные радикалы

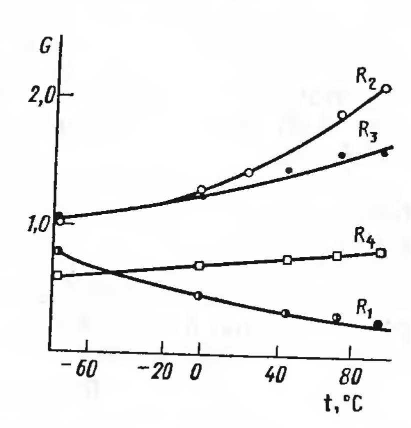


Рис. 8.2. Зависимость радиационных выходов гептильных радикалов R_1, R_2, R_3, R_4 от температуры

при разрыве С—С-связи радикалов, полученная в предположении образования всех углеводородных продуктов из радикалов. Из рисунка видно, что выход осколочных радикалов практически не зависит от температуры. При этом выходы этильных, пропильных, бутильных и пентильных радикалов в пределах ошибки равны, что соответствует равновероятному разрыву С—С-связей, находящихся в середине молекулы. Оценка разрыва конечных С—С-связей в гептане показывает, что вероятность разрыва их приблизительно в два раза меньше вероятности разрыва С—С-связи внутри молекулы.

Радикалы легких углеводородов в зависимости от температуры участвуют в образовании различных продуктов радиолиза. При низких температурах основная часть легких радикалов дает преимущественно (из-за высокой концентрации гептильных радикалов) промежуточные углеводороды состава C_8—C_{13}. Образование легких углеводородов из радикалов возможно двумя путями: за счет рекомбинации атомов водорода и за счет отрыва радикалом атома водорода от молекулы гептана. Второй тип реакции,

вероятно, играет бо́льшую роль, но для ее протекания требуется определенная энергия активации. При повышении температуры возможность реакций легких радикалов с молекулами исходного углеводорода растет, что приводит к понижению выхода промежуточных углеводородов C_8—C_{13}, росту выходов легких углеводородов и димеров.

В предположении, что продукты получаются радикальным путем, можно вычислить выходы гептильных радикалов при различных температурах. Для краткости гептильные радикалы со свободной валентностью у первого, второго, третьего и четвертого углеродных атомов обозначены как R_1, R_2, R_3, R_4. Выход R_1 падает с повышением температуры, а выходы R_2, R_3 и R_4 растут, при этом наибольший рост обнаруживает выход радикалов R_2 (рис. 8.2). Причины перераспределения радикалов рассмотрены в пятой главе.

Вероятно, существует определенное первичное распределение радикалов $R_1:R_2:R_3:R_4$, и если оно соответствует равновероятному отрыву атома водорода от любого углеродного атома в молекуле *н*-гептана, то доли гептильных радикалов различной структуры должны быть пропорциональны числу атомов водорода у углеродных атомов в *н*-гептане, т. е. соотношение выходов радикалов должно быть следующим:

$$R_1:R_2:R_3:R_4=3:2:2:1.$$

При низких температурах основным процессом, приводящим к отклонению от первичного распределения радикалов, является взаимодействие атомов водорода с молекулами гептана. При повышении температуры к этой реакции добавляется реакция алкильных радикалов с молекулами *н*-гептана.

Если существует первичное распределение, то оно или близкое к нему распределение должно наблюдаться в составе продуктов радиолиза при высокой мощности дозы, а также в составе продуктов рекомбинации в треке. Действительно, при высокой мощности дозы (M.D.$\sim 2\cdot 10^8$ Гр/с) отношение гептильных радикалов равно: $R_1:R_2:R_3:R_4=2:2:2:1$. Такое же соотношение радикалов наблюдается и в составе изомеров тетрадекана, додекана и ундекана, образующихся при радиолизе *н*-гептана в присутствии кислорода.

Распределение радикалов при радиолизе *н*-гексана в присутствии иода, полученное в работе [5], соответствует отношению $R_1:R_2:R_3=2:2{,}6:2$ при равновероятном распределении радикалов для *н*-гексана $R_1:R_2:R_3=3:2:2$.

8.2. РАДИОЛИЗ *Н*-ГЕПТАНА В ПРИСУТСТВИИ ЗАКИСИ АЗОТА И АММИАКА

Роль заряженных частиц в процессе радиолиза *н*-гептана изучена при использовании в качестве акцептора электронов закиси

азота и акцептора протонов аммиака, а также при их одновременном воздействии [6, 7].

Закись азота является главным образом акцептором электронов, поэтому, проследив влияние N_2O на выход продуктов радиолиза (водорода, легких и промежуточных углеводородов, димеров и гептенов), можно определить роль электронов — предшественников этих продуктов. На основании имеющихся в настоящее время данных запишем следующую схему радиолиза *н*-гептана:

$$RH \rightsquigarrow RH^*,\ RH^{\cdot +},\ \bar{e}, \qquad (8.1)$$

$$RH^{\cdot +}+\bar{e}\rightarrow RH^{**}, \qquad (8.2)$$

$$RH^{**}\rightarrow \dot{R}+H,\ H_2+\text{продукты}, \qquad (8.3)$$

$$RH^{**}\rightarrow \text{продукты разрыва C—C-связи}, \qquad (8.4)$$

$$RH^{**}\rightarrow \text{гептан}, \qquad (8.5)$$

$$RH^{*}\rightarrow C_7H_{14}+H_2,\ \dot{R}+H, \qquad (8.6)$$

$$RH^{*}\rightarrow \text{продукты разрыва C—C-связи}, \qquad (8.7)$$

$$RH^{*}\rightarrow \text{гептан}, \qquad (8.8)$$

где RH* — первично возбужденная молекула, а RH** — вторично возбужденная молекула, возникшая в результате нейтрализации положительно заряженного углеводородного иона электроном. Образование осколочных ионов в процессе радиолиза *н*-алканов при высоких плотностях газа [8] и в жидком состоянии [8, 9] — процесс маловероятный. В табл. 8.2 приведены данные по влиянию N_2O и NH_3 на выход продуктов радиолиза. $\Delta G_A=G_0—G_A$ и $\Delta G_B=G_0—G_B$, где G_0, G_A и G_B — выходы соответствующих углеводородов в *н*-гептане без добавок и с добавками закиси азота и аммиака соответственно. Поскольку в присутствии закиси азота в достаточной концентрации реакция нейтрализации иона $RH^{\cdot +}$ электроном не протекает, то по уменьшению выходов водорода, легких и промежуточных углеводородов можно определить выход ион-электронных пар, реализующихся в виде продуктов при радиолизе *н*-гептана в отсутствие добавок:

$$G_{\text{и.п.}}=\Delta G(H_2)+\frac{\sum \Delta G_A}{2}=2{,}9\ \text{и. п./100 эВ}.$$

Влияние аммиака на выходы осколочных и промежуточных углеводородов аналогично влиянию закиси азота (см. табл. 8.2). При радиолизе *н*-гептана в присутствии аммиака передача протона от молекулярного иона гептана к аммиаку термодинамически возможна. Сродство гептильного радикала к протону, вычисленное по закону Гесса на основе потенциалов ионизации атома водорода ($IP_H=13{,}60$ эВ), *н*-гептана ($IP_{C_7H_{16}}=10{,}03$ эВ) [10] и энергии разрыва вторичной С—Н-связи ($Q_{C-H}=3{,}72$ эВ) [11], составляет

Таблица 8.2

Выходы легких и промежуточных углеводородов при радиолизе *н*-гептана с добавками и без добавок [6, 7]

Продукт радиолиза	*н*-C_7H_{16}	*н*-C_7H_{16} + 0,3 М N_2O		*н*-C_7H_{16} + 0,6 М NH_3	
	G_0	G_A	ΔG_A	C_B	ΔG_B
Метан	0,16	0,09	0,07	0,09	0,07
Этилен	0,16	0,09	0,07	0,09	0,07
Этан	0,29	0,16	0,13	0,16	0,13
Пропилен	0,12	0,06	0,06	0,07	0,05
Пропан	0,25	0,14	0,11	0,15	0,10
Бутилен	0,12	0,06	0,06	0,06	0,006
Бутан	0,27	0,14	0,13	0,16	0,11
Пентен	0,10	0,06	0,04	0,07	0,03
Пентан	0,27	0,16	0,11	0,18	0,11
Гексен	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02
Гексан	0,07	0,06	0,01	0,05	0,02
$\Sigma(C_1—C_6)$	1,82	1,00	0,82	1,04	0,78
Ундекан	0,027	0,013	0,014	0,015	0,012
5-Метилдекан	0,053	0,024	0,029	0,026	0,027
5-Этилнонан	0,044	0,021	0,023	0,026	0,018
3-Пропилоктан	0,021	0,011	0,010	0,012	0,009
ΣC_{11}	0,145	0,069	0,076	0,079	0,066
н-Додекан	0,027	0,019	0,008	0,013	0,014
6-Метилундекан	0,053	0,020	0,033	0,020	0,033
5-Этилдекан	0,049	0,021	0,028	0,020	0,029
4-Пропилнонан	0,019	0,013	0,006	0,014	0,005
ΣC_{12}	0,148	0,073	0,075	0,067	0,081
ΣC_9	0,150	0,075	0,075	0,075	0,075
ΣC_{10}	0,150	0,075	0,075	0,075	0,075

7,29 эВ. Так как сродство аммиака к протону 8,75 эВ [12], то теплота реакции передачи протона равна 140,5 кДж/моль. Следовательно, возможно протекание реакций

$$RH^{\cdot+} + NH_3 \rightarrow \dot{R} + NH_4^+, \qquad (8.9)$$

$$NH_4^+ + \bar{e} \rightarrow NH_3 + H, \qquad (8.10)$$

$$H + RH \rightarrow H_2 + \dot{R}. \qquad (8.11)$$

Исследование изотопного состава водорода в системе циклогексан — ND_3 [13] показало, что нейтрализация иона аммония происходит по реакции (8.10). Протекание реакции (8.11) приводит к возрастанию выхода водорода и понижению выхода продуктов, образующихся за счет разрыва С—С-связи. Действительно, выход продуктов, возникающих за счет разрыва С—С-связи, понижается. Выход же водорода увеличивается до 6,3 мол/100 эВ (рис. 8.3). Когда в облученном гептане одновременно присутствуют закись азота и аммиак, реакция нейтрализации первичного углеводородного иона исключается вовсе, и, следовательно, разность в выходах водорода в системах *н*-гептан—1 М NH_3 и *н*-гептан — 0,3 М N_2O — 1 М NH_3 соответствует выходу ионов,

Таблица 8.3

Выходы гептенов и тетрадеканов при радиолизе *н*-гептана в присутствии и в отсутствие добавок

Добавки	Продукты	
	сумма гептенов	сумма тетрадеканов
Без добавки	2,25	1,20
0,3 М N_2O	3,20	2,40
1 М NH_3	2,90	2,0
0,3 М N_2O + +0,01 М O_2	1,94	0,30

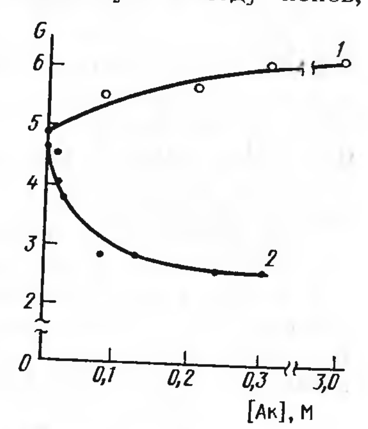


Рис. 8.3. Зависимость радиационного выхода водорода, образующегося при радиолизе *н*-гептана от концентрации добавок: *1* — в присутствии NH_3; *2* — в присутствии N_2O

вступающих в реакцию передачи протона к аммиаку. Полученный выход равен 3,8 и.п/100 эВ, он отличается от выхода 2,9 и.п/100 эВ, реализующихся в виде продуктов при радиолизе *н*-гептана без добавок, значит, существуют процессы, в результате которых происходит рассеивание энергии вторично возбужденными молекулами.

В таблице 8.3 приведены значения выходов гептенов и тетрадеканов при радиолизе *н*-гептана в присутствии и в отсутствие добавок.

Изомерный состав тетрадеканов существенно не изменяется в присутствии акцепторов. Повышение выхода гептенов и тетрадеканов в присутствии добавок связано с тем, что в их присутствии не протекают реакции образования вторично возбужденных молекул и не происходит их распад с разрывом С—С-связи, а в результате вторичных реакций происходит дополнительное образование гептильных радикалов.

В присутствии закиси азота образование гептильных радикалов происходит за счет реакций

$$N_2O + \bar{e} \rightarrow N_2O^- (N_2 + O^-), \qquad (8.12)$$

$$RH^{\cdot+} + O^- \rightarrow \dot{R} + OH, \qquad (8.13)$$

$$RH + OH \rightarrow \dot{R} + H_2O, \qquad (8.14)$$

а за счет реакций рекомбинации и диспропорционирования дополнительно образуются димеры и гептены. Значительная доля гептенов представлена гептеном-2. В системе *n*-гептан — 0,3 М N_2O образуются гептанолы с суммарным выходом 0,65 мол/100 эВ.

В присутствии аммиака выходы легких углеводородов понижаются, а гептенов и тетрадеканов возрастают. Это связано так-

же с тем, что в присутствии NH_3 не происходит образования вторично возбужденных молекул из-за протекания реакций (8.9)—(8.11). Правильность этого соображения подтверждается соответствием добавочного выхода водорода ($\Delta G(H_2)=1{,}40$) и добавочной суммой выходов тетрадеканов ($\Delta G=0{,}80$) и гептенов ($\Delta G=0{,}65$). В присутствии кислорода выходы гептенов и тетрадеканов понижаются, что указывает на радикальный механизм их образования. Выход гептенов, полученный в системе гептан — 0,3 М N_2O — 0,01 М O_2, можно отнести к выходу «молекулярных» гептенов, а остаточное значение выхода тетрадеканов связано с образованием их в треке.

Как указывалось ранее, использование разностных значений выходов гептенов и тетрадеканов позволило определить отношение констант диспропорционирования и рекомбинации для гептильных радикалов. Используя выходы тетрадеканов, промежуточных углеводородов и значения отношения констант $K_{дисп}/K_{рек}$, можно рассчитать выход гептильных радикалов:

$$G(R)_{NH_3}=2\left[\sum G(C_{14})_{NH_3}+\frac{K_{дисп}}{K_{рек}}\sum G(C_{14})_{NH_3}\right]+$$
$$+\sum G(C_9-C_{12})_{NH_3}+\frac{K_{дисп}}{K_{рек}}\sum G(C_9-C_{12})_{NH_3},$$

где члены с множителем $K_{дисп}/K_{рек}$ учитывают выходы гептильных радикалов, вступающих в реакции диспропорционирования, а остальные члены — выходы гептильных радикалов, вступающих в реакции рекомбинации. В присутствии NH_3 вычисленный таким образом выход гептильных радикалов равен 7,2 радик/100 эВ. С другой стороны, $G(R)$ в отсутствие других предшественников гептильных радикалов, кроме ионов, должен быть равен 7,6, так как $G(RH^{\cdot+})=3{,}8$ частиц/100 эВ. Значения выходов радикалов, полученные из выходов углеводородов и ионных пар, совпадают в пределах погрешности эксперимента.

Выход гептильных радикалов, рассчитанный аналогичным образом для гептана в отсутствие добавок, равен 4,8 радик/100 эВ и хорошо согласуется с уменьшением выхода водорода, обусловленным присутствием закиси азота $2\Delta G(H_2)=4{,}6$. Это дает возможность считать, что при радиолизе *н*-гептана без добавок образование атомарного водорода и гептильных радикалов связано с вторично возбужденными молекулами. В системе, содержащей *н*-гептан и 0,3 М N_2O, соответствия между выходами гептильных радикалов, молекулярного азота и ион-молекулярных пар не наблюдается. Выходы гептильных радикалов, реализующихся в виде продуктов, и выход N_2 несколько выше, чем выход ион-электронных пар, что связано с тем, что N_2O взаимодействует не только с электронами, но и с возбужденными молекулами углеводородов. Источником дополнительных количеств азота и гептильных радикалов является следующая реакция [14]:

$$RH^*+N_2O\rightarrow RH+N_2+O, \qquad (8.15)$$

где RH^* — первично возбужденная молекула *н*-гептана.

Атомарный кислород, возникший по реакции (8.15), вступает в реакцию

$$RH+O\rightarrow \dot{R}+OH, \qquad (8.16)$$

что приводит за счет реакции (8.14) к образованию дополнительных гептильных радикалов.

Японские исследователи [15, 16] провели детальный анализ продуктов радиолиза *н*-гексана в присутствии N_2O и установили, что наблюдается баланс между количеством выделившегося молекулярного азота и суммой кислородсодержащих продуктов (воды и спирта).

Трековые эффекты

Данные, указывающие на существование шпор, были получены при изучении влияния кислорода на выходы промежуточных и димерных углеводородов в системах *н*-гептан — N_2O (0,06 М) — O_2 *н*-гептан — N_2O (0,3 М) — O_2 и *н*-гептан — O_2 [17].

Во всех указанных системах при концентрации кислорода ~0,01 М в значительных количествах образуются углеводородные продукты. Это означает, что наряду с реакцией взаимодействия с кислородом происходит взаимодействие алкильных радикалов (например, рекомбинация):

$$\dot{R}+O_2\rightarrow R\dot{O}_2, \qquad (8.17)$$

$$\dot{R}+\dot{R}\rightarrow RR. \qquad (8.18)$$

Используя метод стационарных состояний и значения констант скоростей реакций $K_{\dot{R}+O_2}=10^7-10^8$ $М^{-1}\cdot с^{-1}$ [18], $K_{\dot{R}+\dot{R}}=10^9$ $М^{-1}\cdot с^{-1}$ [19], можно показать, что в условиях эксперимента вероятность протекания реакции рекомбинации радикалов в объеме составляет $\sim10^{-8}$. Однако, как видно из рис. 8.4, во всех системах при концентрации O_2, равной 0,01 М, примерно четвертая часть радикалов вступает в реакцию рекомбинации. При повышении концентрации кислорода образование углеводородных продуктов подавляется. Проведенная оценка концентраций показала, что локальная концентрация в шпоре $\simeq10^{-4}$ М, т. е. в $\sim10^4$ раз выше объемной.

8.3. РАДИОЛИЗ *Н*-ГЕПТАНА В ПРИСУТСТВИИ БЕНЗОФЕНОНА И ЗАКИСИ АЗОТА

Радиолиз *н*-гептана в присутствии двух акцепторов изучен на примере добавок бензофенона и закиси азота [20—22]. Бензофенон как акцептор представляет интерес, поскольку характеризуется низкой энергией первичных потенциалов возбуждения и

положительным сродством к электрону при высокой плотности отрицательного заряда на карбонильной группе [23, 24].

Присутствие бензофенона [20] в облучаемом *н*-гептане приводит к понижению выхода водорода до предельного значения ~2,0 мол/100 эВ. В присутствии двух акцепторов бензофенона и закиси азота выход водорода понижается до 1,0 мол/100 эВ, в то время как в присутствии только закиси азота в концентрации 0,4 М $G(H_2)$ составляет 2,2 мол/100 эВ. В работе [22] изучено также влияние указанных добавок на состав тяжелых продуктов радиолиза *н*-гептана.

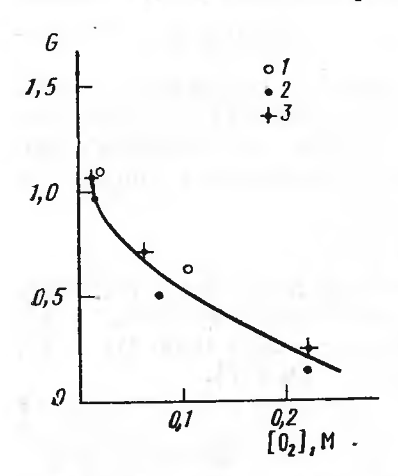


Рис. 8.4. Зависимость выходов гептильных радикалов, обнаруживаемых в виде углеводородов, от концентрации кислорода: *1* — в системе *н*-гептан — O_2; *2* — в системе *н*-гептан — 0,06 М N_2O—O_2; *3* — в системе *н*-гептан — 0,3 М N_2O—O_2

При увеличении концентрации бензофенона в растворе происходит понижение выходов углеводородов. Предельное значение $G(C_9$—$C_{12})$ при концентрации бензофенона, равной 0,34 М, составляет ~ 0,1 мол/100 эВ в исследованной системе. Добавка закиси азота не изменяет предельного значения выхода углеводородов C_9—C_{12}. Изучение изомерного состава указанных углеводородов показало, что изменение концентрации бензофенона как в присутствии, так и в отсутствие закиси азота не оказывает влияния на состав образующихся изомеров и их количественное распределение внутри каждой группы углеводородов. Выход димеров аналогично выходу углеводородов C_9—C_{12} понижается с увеличением концентрации бензофенона в растворе. Однако в системе с двумя акцепторами $G(C_{14})$ выше, и предельное значение составляет ≃0,5 мол/100 эВ. Как упоминалось ранее, в присутствии N_2O наблюдается значительное увеличение выхода тетрадеканов.

Известно, что бензофенон является эффективным акцептором электронов, положительного заряда, возбуждения и атомов водорода [25—28]. Доказано образование ион-радикалов ($Ph_2CO^{\cdot-}$, $Ph_2CO^{\cdot+}$), возбужденных триплетных молекул $^3Ph_2CO$ при радиолизе углеводородных растворов. Анион-радикалы и триплеты бензофенона в водорододонорных растворителях (алканах, спиртах и т. д.) являются предшественниками дифенилгидроксилметильных радикалов $Ph_2\dot{C}OH$, которые приводят к появлению продуктов из добавки. Разложение бензофенона может происходить также в результате его взаимодействия с радикальными продуктами радиолиза растворителя. Радиационно-химический выход разложения может служить характеристикой устойчивости добавки к действию излучения.

В таблице 8.4 приведены значения начального выхода разложения бензофенона в зависимости от его концентрации в растворе [29]. В отсутствие конкурирующего акцептора выход разложения бензофенона составляет ~1,5 мол/100 эВ при $[Ph_2CO] \geqslant 9{,}0 \cdot 10^{-3}$ М и очень медленно возрастает при дальнейшем увеличении концентрации бензофенона в растворе. Сравнительно небольшая величина $G(—Ph_2CO)$ может быть обусловлена протеканием процессов дезактивации возбужденных молекул бензофенона вследствие излучательных и безызлучательных переходов в основное состояние, концентрационного тушения и ряда других химических процессов.

Таблица 8.4

Концентрационная зависимость начального выхода разложения бензофенона, *G* в мол/100 эВ [29]

Концентрация бензофенона, [C] · 10³ М	Облучаемая система	
	Гептан — бензофенон	Гептан — бензофенон — 0,2 М N_2O
1,6	0,63±0,25	0,19±0,10
3,5	1,02±0,15	0,33±0,10
5,0	1,23±0,15	0,36±0,12
9,0	1,44±0,12	0,39±0,10
16,0	1,55±0,16	0,39±0,15
60,0	1,76±0,20	0,42±0,15

В присутствии 0,2 М N_2O значение $G(—Ph_2CO)$ резко уменьшается до ~0,4 мол/100 эВ, т. е. наблюдается защита бензофенона от разрушения. Это может быть связано с процессами передачи заряда от анион-радикалов $Ph_2CO^{\cdot-}$ к закиси азота и процессом нейтрализации катион-радикалов $Ph_2CO^{\cdot+}$ и ионов N_2O^-, в результате которых понижается концентрация промежуточных активных форм бензофенона ($Ph_2CO^{\cdot+}$, Ph_2CO^*).

Среди продуктов превращения бензофенона идентифицированы бензпинакол и спирт, имеющий структуру

где R — гептильный радикал в орто- или параположении. Хроматографическое и спектральное исследование других продуктов радиолиза бензофенона показало, что в их составе содержатся также тяжелые продукты со смешанными функциональными группами (>C=O и —OH-группы) и соединения, которые могут образовываться по реакции рекомбинации замещенных в кольце кетильных радикалов. Образование бензпинакола происходит по реакции димеризации кетильных (дифенилгидроксиметильных) радикалов $(C_6H_5)_2\dot{C}OH$, константа скорости которой достаточно высока. Так, по данным Бреде, $K_{дим} = 1{,}7 \cdot 10^9$ $М^{-1} \cdot с^{-1}$ в водных

растворах бензофенона [27] и 2 $K_{дим} \times \varepsilon^{-1} = (2{,}0 \pm 0{,}3) \cdot 10^6$ см·с$^{-1}$ в циклогексановых растворах, где ε — коэффициент экстинкции в максимуме полосы поглощения кетильного радикала имеет порядок ~ 10 $М^{-1} \cdot м^{-1}$ [27, 28].

Основную роль в образовании продуктов превращения бензофенона в гептане имеют кетильные радикалы, возникновение которых происходит главным образом за счет реакций триплетно-возбужденных молекул бензофенона с растворителем и радикальными продуктами радиолиза [30, 31].

Используя метод стационарных состояний и имеющиеся данные по радиолизу алканов, рассмотрим кинетику реакций, протекающих при радиолизе *н*-гептана в присутствии бензофенона и двух акцепторов — бензофенона и закиси азота [20, 22]. Схема основных процессов в работах [20, 22] представлена последовательностью реакций, включающих мономолекулярное отщепление H_2 и взаимодействие термализованных и «горячих» атомов водорода с молекулами гептана:

$$н\text{-}C_7H_{16} \rightsquigarrow \bar{e},\ C_7H_{16}{}^{\cdot +},\ C_7H_{16}^*, \qquad (8.19)$$ Образование ион-электронных пар и прямое возбуждение

$$[C_7H_{16}{}^{\cdot +} + \bar{e}] \rightarrow C_7H_{16}^{**}, \qquad (8.20)$$ Первичная ион-электронная рекомбинация

$$C_7H_{16}^*,\ C_7H_{16}^{**} \xrightarrow{K_2} H_2 + C_7H_{14}, \qquad (8.21)$$ Мономолекулярное отщепление H_2

$$C_7H_{16}^*,\ C_7H_{16}^{**} \xrightarrow{K_3} H(H') + \dot{C}_7H_{15}, \qquad (8.22)$$ Образование термализованного или «горячего» атома водорода

$$C_7H_{16}^*,\ C_7H_{16}^{**} \xrightarrow{K_4} \dot{C}_xH_{2x+1} + \dot{C}_yH_{2y-1}, \qquad (8.23)$$ Образование осколочных радикалов

$$C_7H_{16}^*,\ C_7H_{16}^{**} \xrightarrow{K_5} C_jH_{2j+2} + \text{олефин} \qquad (8.24)$$ Разрыв С—С-связи с образованием молекулярных продуктов

$$H(H') + C_7H_{16} \xrightarrow{K_6} H_2 + \dot{C}_7H_{15}. \qquad (8.25)$$

Понижение выхода водорода в присутствии бензофенона происходит в результате процессов, конкурирующих с распадом возбужденных молекул и ионов гептана. Такими процессами являются захват электронов:

$$\bar{e} + Ак \rightarrow Ак^{\cdot -}, \qquad (8.26)$$

перенос положительных зарядов:

$$C_7H_{16}{}^{\cdot +} + Ак \rightarrow Ак^{\cdot +} + C_7H_{16} \qquad (8.27)$$

и перенос электронного возбуждения:

$$(C_7H_{16}^*,\ C_7H_{16}^{**}) + Ак \rightarrow Ак^* + C_7H_{16}. \qquad (8.28)$$

Процессы передачи заряда (реакции 8.26—8.27) приводят к подавлению ион-электронной рекомбинации (реакция 8.20) и, таким образом, понижают выход возбужденных молекул гептана $C_7H_{16}^{**}$. Образование отрицательных ионов акцептора (реакция 8.26) наблюдали при импульсном радиолизе гексановых и циклогексановых растворов. В аналогичных экспериментах также образуются положительные ионы бензофенона [25]. Константы скорости образования отрицательных и положительных ионов для ароматических акцепторов велики и значительно превышают константы скорости диффузионно-контролируемых реакций. В соответствии с моделью подвижного электрона доля первичных рекомбинаций, подавленных исследуемым акцептором при концентрациях $\leqslant 10^{-2}$ М, составляет небольшую величину, поскольку в этих условиях подавляется рекомбинация только свободных ионов, выход которых в *н*-гептане равен 0,13 частиц/100 эВ [32].

Следовательно, соответствующее понижение выхода водорода $\Delta G(H_2)$ также незначительно. Однако экспериментально наблюдаемая величина $\Delta G(H_2)$ при концентрации бензофенона, равной $1 \cdot 10^{-2}$ М, составляет 1,5 мол/100 эВ. Можно полагать, что различие в величине $\Delta G(H_2)$ связано с процессом переноса энергии от гептана к добавке, а также с акцептированием термализованных атомов водорода:

$$H + Ак \rightarrow \dot{Ак}H. \qquad (8.29)$$

Перенос энергии возбуждения — реакция (8.28) — может протекать в исследуемой системе аналогично наблюдаемому переносу энергии возбуждения от циклогексана к бензолу или 9,10-дифенилантрацену, для которых $K_{Ак} = 1{,}3 \cdot 10^{10}$ [33] и $3{,}4 \cdot 10^{11}$ $М^{-1} \cdot с^{-1}$ [34].

Присоединение термализованных атомов водорода к молекулам ароматических добавок характеризуется высокой константой скорости. Для бензофенона она равна $3{,}1 \cdot 10^9$ $М^{-1} \cdot с^{-1}$ [35, 36]. Однако в работах по радиолизу алканов было показано, что этот процесс не может вносить существенного изменения в наблюдаемое понижение выхода водорода [37, 38].

В системе гептан—бензофенон — 0,4 М закись азота помимо реакций

$$\bar{e} + Ph_2CO \xrightarrow{K_7} Ph_2CO^{\cdot -}, \qquad (8.26а)$$

$$C_7H_{16}^{\cdot +} + Ph_2CO \xrightarrow{K_8} Ph_2CO^{\cdot +} + C_7H_{16}. \qquad (8.27а)$$

протекает конкурирующая реакция захвата электрона:

$$\bar{e} + N_2O \xrightarrow{K_{11}} N_2O^- \qquad (8.30)$$

и нейтрализации иона гептана образующимися ионами N_2O^-:

$$C_7H_{16}^{\cdot +} + N_2O^- \rightarrow \text{продукты}. \qquad (8.31)$$

Константа скорости реакции взаимодействия N_2O с электроном велика ($\simeq 2 \cdot 10^{12}$ $M^{-1} \cdot c^{-1}$), время жизни иона N_2O^- в циклогексане $\tau \simeq 3 \cdot 10^{-5}$ с [39], а по измерениям авторов работы [40] $\tau < 10^{-8}$ с и если вероятность захвата электронов из ион-электронной пары тем больше, чем выше концентрация акцептора, то в исследуемой системе *н*-гептан—бензофенон — 0,4 *М* закись азота при концентрациях бензофенона, значительно меньших концентрации закиси азота, скорость реакции взаимодействия электрона с бензофеноном (8.27) будет мала по сравнению с реакцией (8.30). Следовательно, реакция (8.27) при малых концентрациях бензофенона не может играть существенной роли в ингибировании образования водорода в системе с двумя акцепторами. В этом случае наблюдаемый эффект понижения $G(H_2)$ в зависимости от концентрации Ph_2CO может быть связан с передачей энергии возбуждения от гептана к бензофенону:

$$(C_7H_{16}^{*},\ C_7H_{16}^{**}) + Ph_2CO \xrightarrow{K_9} C_7H_{16} + Ph_2CO^{*} \qquad (8.28а)$$

и захватом термализованных атомов водорода молекулами бензофенона. Последняя реакция приводит к образованию продуктов радиолиза самого бензофенона:

$$Ph_2CO + H \xrightarrow{K_{10}} (Ph_2COH)^{\cdot} \rightarrow \text{продукты}. \qquad (8.29а)$$

В работах Бреде [25, 26] было установлено, что концентрация кетильных радикалов, образующихся в реакции акцептирования бензофеноном атомов водорода, составляет $\simeq 15\%$ от общей концентрации кетильных радикалов, наблюдаемой при радиолизе циклогексановых растворов бензофенона. Исходя из этих данных, можно полагать, что реакция (8.29а) также не должна заметно влиять на изменение выхода водорода. Используя результаты по расходу бензофенона в изучаемых условиях, можно провести приближенную оценку доли реакции (8.29а) в величине $\Delta G(H_2)$. Если полагать, что расход $[Ph_2CO]$ обусловлен только взаимодействием с атомами водорода, то эта доля не превышает 0,06 мол/100 эВ при $[Ph_2CO] = 10^{-2}$ *М*.

Итак, начальное понижение величины $G(H_2)$ в исследуемой системе с двумя акцепторами может быть отнесено к эффекту переноса энергии возбуждения от молекул гептана к бензофенону — реакция (8.28а). Для объяснения влияния закиси азота на выход триплетов бензофенона в циклогексане в работе [26] рассматривается возможность переноса энергии возбуждения от растворителя к бензофенону.

При использовании метода стационарных концентраций для схемы реакций (8.20)—(8.31) получаем уравнение, связывающее уменьшение выхода водорода $\Delta G(H_2)$ с концентрацией бензофенона в системе гептан — бензофенон — 0,4 *М* закись азота:

$$\Delta G(H_2) = G_0''(H_2) - G_2(H_2) =$$

$$= \frac{G(RH^{\neq})}{1 + \frac{K_{21}+K_{22}}{K_{28}} \frac{1}{[Ph_2CO]}} + \frac{K_{22}}{K_{21}+K_{22}} \frac{G(RH^{\cdot +})}{1 + \frac{K_{28}}{K_{21}+K_{22}}[Ph_2CO]} \frac{1}{1 + \frac{K_{28}[RH]}{K_{29}[Ph_2CO]}}. \qquad (8.32)$$

В уравнении (8.32) $G_0''(H_2)$ — выход водорода в системе гептан — 0,4 *М* закись азота, $G_2(H_2)$ — выход водорода в системе гептан—бензофенон — 0,4 *М* закись азота при соответствующей концентрации бензофенона, $G(RH^{\neq})$ — выход акцептируемого бензофеноном электронного возбуждения *н*-гептана; K_{21} и K_{22} — константы скорости распада возбужденных молекул гептана $RH^{\neq}$ по реакциям (8.21) и (8.22); K_{25}, K_{28}, K_{29} (и далее K_{26}, K_{27}) — константы скорости соответствующих реакций. Решение уравнения (8.32) можно провести для двух предельных случаев:

1) если полагать, что распад $RH^{\neq}$ приводит к образованию только молекул H_2, но не атомов Н, и снижение $G_2(H_2)$ обусловлено переносом энергии возбуждения от $C_7H_{16}^{*}$ и $C_7H_{16}^{**}$ к Ph_2CO, т. е. $K_{22} = 0$, уравнение (8.32) в этом случае принимает вид:

$$\Delta G_2(H_2) = \frac{G(RH^{\neq})}{1 + \frac{K_{21}}{K_{28}} \frac{1}{[Ph_2CO]}}; \qquad (8.33)$$

2) если считать, что распад $RH^{\neq}$ приводит к образованию только атомов водорода, и снижение $G_2(H_2)$ является суммарным эффектом процессов переноса энергии возбуждения и захвата атомов водорода добавкой, т. е. $K_{21} = 0$, уравнение (8.32) в этом случае преобразуется в уравнение

$$\Delta G_2(H_2) = \frac{G(RH^{\neq})}{1 + \frac{K_{22}}{K_{28}} \frac{1}{[Ph_2CO]}} + \frac{G(RH^{\neq})}{1 + \frac{K_{28}}{K_{22}}[Ph_2CO]} \frac{1}{1 + \frac{K_{25}}{K_{29}} \frac{[RH]}{[Ph_2CO]}}. \qquad (8.34)$$

Графическое решение уравнения (8.33) в координатах $1/\Delta G_2(H_2) - 1/[Ph_2CO]$ (рис. 8.5) дает величину отношения констант K_{28}/K_{21}; равную 140 M^{-1}. При экстраполяции в область высоких концентраций бензофенона можно оценить предельное значение $1/G(RH^{\neq})$ по отрезку, отсекаемому на оси ординат; величина $G(RH^{\neq})$ составляет $\sim 1{,}5$ мол/100 эВ.

Численное решение уравнения (8.33) при значениях $K_{25} = 6{,}6 \cdot 10^6$ $M^{-1} \cdot c^{-1}$ [35] и $K_{29} = 1{,}4 \cdot 10^9$ $M^{-1} \cdot c^{-1}$ [36] дает величину $G(RH^{\neq}) = 1{,}3 \pm 0{,}2$ мол/100 эВ и отношение констант $K_{28}/K_{22} = 126 \pm 24$ M^{-1}.

Значения $G(RH^{\neq}) = 1{,}5$ и $1{,}3 \pm 0{,}2$ мол/100 эВ и значения отношений констант скорости реакции переноса энергии возбужде-

ния и реакции распада $RH^{\neq}$, равные 140 и 126 ± 24 M^{-1}, в рассмотренных двух предельных случаях практически совпадают. Это подтверждает высказанное ранее предположение, что реакция (8.29) не играет существенной роли в наблюдаемом понижении выхода водорода в системе гептан — бензофенон — 0,4 MN_2O и что перенос энергии возбуждения от $RH^{\neq}$ к молекулам бензофенона является эффективным процессом, обусловливающим наблюдаемое изменение величины $G(H_2)$ в зависимости от концентрации бензофенона.

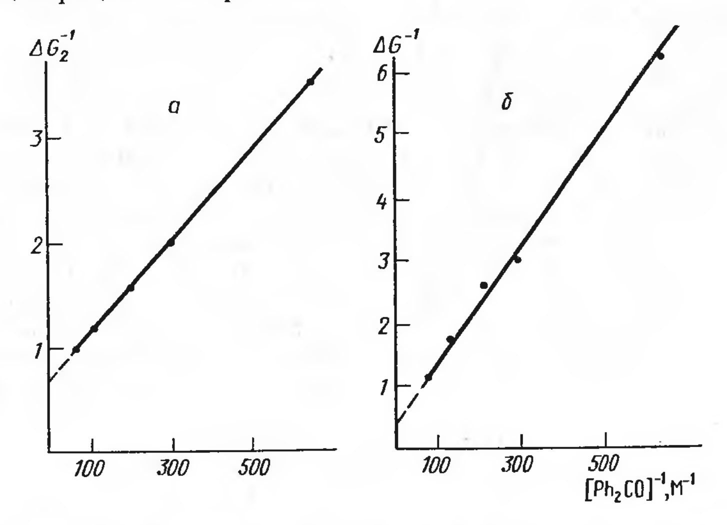


Рис. 8.5. Графическое решение уравнений (8.32) и (8.33). $\Delta G(H_2)$ соответствует разности $\Delta G_1(H_2) - \Delta G_2(H_2)$ (б)

Константы скорости переноса энергии электронного возбуждения от циклогексана к молекулам ароматических добавок (бифенил, 9,10-дифенилантрацен и др.), согласно данным Томаса и сотр. [34, 41—45], составляют величину $\geqslant 10^{11}$ $M^{-1} \cdot c^{-1}$. Если полагать, что порядок констант скоростей реакций сохраняется и в гептановых растворах бензофенона, то для интервала концентраций добавки $0 < [Ph_2CO] \leqslant 5 \cdot 10^{-2}$ M, в которой наблюдается зависимость величины $G(H_2)$ от концентрации Ph_2CO в системе гептан — бензофенон — 0,4 M N_2O, можно оценить время жизни электронно-возбужденных молекул гептана $\tau_{RH^{\neq}}$ по отношению к реакции переноса энергии возбуждения — реакции (8.28):

$$\tau_{RH^{\neq}} \simeq \frac{1}{K_{28}[Ph_2CO]} \approx 2 \cdot 10^{-10} \text{ c}.$$

Таким образом, при времени жизни возбужденных молекул гептана $\geqslant 2 \cdot 10^{-10}$ с возможен перенос энергии электронного возбуждения к молекулам бензофенона, и предельный выход акцептируемого возбуждения может составлять $\simeq 1,3 \pm 0,2$ мол/100 эВ. Сравнивая полученные величины $\tau_{RH^{\neq}}$ с временем жизни электронно-возбужденных состояний алканов, ответственных за флуоресценцию ($\tau = 10^{-10}$—10^{-9} с) [46—51], можно сделать вывод, что перенос $E_{возб}$ к молекулам бензофенона происходит от молекул гептана, находящихся в низших возбужденных состояниях. На основании изложенных результатов не представляется возможным определить характер акцептируемого возбуждения (S- или T-возбуждение). В работах по импульсному радиолизу циклогексановых растворов бензофенона идентифицированы только T_1-возбужденные состояния бензофенона [27, 52—60]. Однако это может быть обусловлено высокой скоростью процессов внутренней конверсии и интеркомбинационной конверсии возбужденных синглетных состояний бензофенона в нижнее триплетное (T_1-) состояние ($K_{ик} \geqslant 10^{10}$ c^{-1}, квантовый выход этого перехода равен 1).

Роль процессов акцептирования бензофеноном зарядов, т. е. реакций (8.26а) и (8.27а), можно оценить исходя из понижения выходов водорода в отсутствие конкурирующего акцептора — закиси азота. С помощью рассмотренного метода расчета можно определить $G(RH^{\cdot +}, \bar{e})_{захв}$. Графическое решение приводит к величине $G(RH^{\cdot +}, \bar{e})_{захв}$, равной 2,3 и. п/100 эВ при условии $K_{22} = 0$. Численное решение уравнения при условии $K_{21} = 0$ дает $G(RH^{\cdot +}, \bar{e})_{захв} = 1,2 + 0,3$ и. п/100 эВ и $K_{26} + K_{27}/K_{22} = 65 \pm 15$ M^{-1}. Полученное для рассмотренных граничных условий расхождение в величине $G(RH^{\cdot +}, \bar{e})$ свидетельствует о том, что реакция (8.29) в большей степени влияет на изменение выхода водорода, т. е. при распаде $[RH^{\cdot +}, \bar{e}]_{захв}$ заметную долю должны составлять атомы водорода. Из полученных значений $G(RH^{\cdot +}, \bar{e})_{захв}$ не превышает 2,3 и. п/100 эВ, т. е. половины общего выхода ионизации в *н*-алканах ($G_{и.п} = 4,1 - 4,5$ и. п/100 эВ), что обусловлено чрезвычайно быстрым процессом первичной рекомбинации ион-электронных пар растворителя. Эти результаты согласуются с точкой зрения Шида, Томаса и других авторов, считающих, что даже при высоких концентрациях эффективных акцепторов электронов подавляется только 50—70% первичных рекомбинаций [34, 61, 62]. Так как $G(RH^{\cdot +}, \bar{e})_{захв} \leqslant 2,3$ и. п/100 эВ и $G(RH^{\neq}) = 1,3 \pm \pm 0,2$ мол/100 эВ, то суммарное снижение выхода водорода не должно превышать 3,6 мол/100 эВ. Следовательно, величина $G(H_2)$ при высоких концентрациях бензофенона $\geqslant 1,5$ мол/100 эВ. В системе гептан — бензофенон — 0,4 M закись азота предельное значение $G(H_2)$ ниже ($\simeq 1,0$ мол/100 эВ) и отличается от предельной величины $G(H_2)$, получаемой при высоких концентрациях большинства акцепторов. Наблюдаемое дополнительное снижение выхода водорода может быть связано с подавлением распада возбужденных ионов $C_7H_{16}^{\cdot +}$ за счет их взаимодействия с бензофеноном и (или) с переносом энергии возбуждения от гептана к молекуле закиси азота.

Если считать, что первое предположение справедливо, то в системе с двумя акцепторами должна наблюдаться зависимость $G(H_2)$ от концентрации во всем изученном диапазоне — от $1{,}6\cdot10^{-3}$ до 0,34 М. Такая зависимость экспериментально не наблюдается. Поэтому более вероятно второе объяснение. Дополнительное снижение водорода можно ожидать при условии, что с закисью азота и бензофеноном взаимодействуют молекулы гептана, находящиеся в разных возбужденных состояниях. В этом случае выход возбуждения, акцептируемого закисью азота, равен разности наблюдаемых предельных значений $G(H_2)$ в исследованных системах и составляет ~1 мол/100 эВ. Эта величина согласуется с данными, полученными Холройдом [14], который нашел, что значение акцептируемого закисью азота синглетного возбуждения циклогексана равно 0,8 мол/100 эВ.

Исследование алканов с промежуточной молекулярной массой и димеров показало, что выход этих продуктов зависит от концентрации бензофенона подобно выходу водорода. Бензофенон понижает выход углеводородов C_9—C_{12} и C_{14}. Предельное значение $\Sigma G(C_9$—$C_{12})$ составляет ~0,1 мол/100 эВ в обеих системах при $[Ph_2CO]=0{,}3$ М. Суммарный выход димеров падает до предельного значения ~0,17 мол/100 эВ в системе гептан — бензофенон и 0,5 мол/100 эВ в системе с двумя акцепторами.

Поскольку предшественниками гептильных радикалов ($\dot{C}_7H_{15}$) и осколочных алкильных радикалов ($\dot{r}_1$, $\dot{r}_2$, ..., $\dot{r}_j$...) являются возбужденные молекулы гептана $C_7H_{16}^*$ и $C_7H_{16}^{**}$ — реакции (8.22) и (8.23), то наблюдаемое снижение выхода углеводородов C_9—C_{12} и димеров C_{14} при увеличении концентрации бензофенона должно происходить в соответствии с конкурирующими процессами акцептирования заряда и энергии возбуждения, т. е. с реакциями (8.26), (8.27) и (8.28).

Атомы водорода, получающиеся при разрыве С—Н-связей, взаимодействуют не только с молекулами гептана, но и с бензофеноном (реакция 8.29) и образуют кетильные радикалы $(Ph_2COH)^{\cdot}$, последующие реакции которых приводят к появлению неактивных продуктов превращения добавки. В результате конкуренции реакций (8.25) и (8.29) понижается выход гептильных радикалов и, следовательно, должен понижаться выход тяжелых углеводородов. Кроме того, на величины $\Sigma G(C_9$—$C_{12})$ и $\Sigma G(C_{14})$ могут оказывать влияние процессы взаимодействия алкильных радикалов $\dot{r}_1$, $\dot{r}_2$, ..., $\dot{C}_7H_{15}$ с бензофеноном (в основном и возбужденном состоянии) и кетильными радикалами:

$$\dot{C}_7H_{15}\ (\dot{r}_1,\ \dot{r}_2, ...) + Ph_2CO\ (Ph_2CO)^* \rightarrow \text{продукты}, \qquad (8.35)$$

$$\dot{C}_7H_{15}\ (\dot{r}_1,\ \dot{r}_2, ...) + (Ph_2COH)^{\cdot} \rightarrow \text{продукты}. \qquad (8.36)$$

Однако вклад реакций (8.35) и (8.36) в понижение выхода промежуточных углеводородов и димеров не может составлять заметной величины, поскольку константы скорости этих реакций

на два-три (и более) порядка ниже, чем константы скорости переноса энергии возбуждения и акцептирования зарядов: $\lg K_{13}\simeq 2$—5 [31, 35, 63], $\lg K_{14}\simeq 7$—8 [64, 65]. Поэтому наблюдаемое понижение выхода углеводородов C_9—C_{12} и димеров с увеличением концентрации бензофенона может быть вызвано в основном процессами переноса энергии возбуждения и акцептирования зарядов, поскольку эти процессы влияют на выход гептильных и осколочных радикалов.

По предельному уменьшению выхода углеводородов C_9—C_{12} в системе с двумя акцепторами можно приближенно оценить величину $G(RH^{\neq})$ — выход возбужденных состояний гептана (выход разрыва С—С-связей), акцептируемых бензофеноном $G(RH^{\neq})=0{,}13$ мол/100 эВ. Величина $G_4(RH^{\cdot+}, \bar{e})$ составляет 0,2 и. п/100 эВ. Полученные значения $G_3(RH^{\neq})=0{,}13$ мол/100 эВ и $G_4(RH^{\cdot+}, \bar{e})=0{,}2$ и. п/100 эВ являются полуколичественной оценкой доли акцептируемого возбуждения и зарядов. Ошибка в определении величины $G_3(RH^{\neq})$ и $G_4(RH^{\cdot+}, \bar{e})$ связана с тем, что в работах [20, 22] не определяли выход легких алканов и олефинов, образование которых происходит по реакциям рекомбинации и диспропорционирования осколочных радикалов $\dot{r}_1(\dot{r}_2)$, а также отрыва водорода от молекул гептана. Кроме того, ошибка возникает и за счет той части углеводородов C_9—C_{12}, которая образуется также по реакциям рекомбинации осколочных радикалов.

Характер изменения выхода тетрадеканов в зависимости от концентрации бензофенона, как уже отмечалось, тот же, что и для углеводородов C_9—C_{12}, хотя абсолютное значение $G(C_{14})$ выше в системе с двумя акцепторами.

Величина $G(RH^{\cdot+}, \bar{e})_{захв}$, полученная при изучении влияния бензофенона и закиси азота на выход димеров, составляет 2,7 и 1,7 и. п/100 эВ, для рассмотренных граничных условий и, как уже отмечалось ранее, связана с протеканием реакции (8.29). Если учесть долю ион-электронных пар, ответственных за образование осколочных алкильных радикалов $\dot{r}_1$ ($\dot{r}_2$) в $G_4(RH^{\cdot+}, \bar{e})_{захв}$, то получим, что $1{,}9<G(RH^{\cdot+}, \bar{e})_{захв}<2{,}9$ и.п/100 эВ. Соответствие величин $G(RH^{\cdot+}, \bar{e})_{захв}$, рассчитанных по изменению выходов водорода, и углеводородов C_9—C_{12} и димеров, позволяет сделать вывод, что наблюдаемое понижение выхода газообразных и тяжелых продуктов радиолиза гептана в присутствии добавок бензофенона происходит в результате одних и тех же процессов акцептирования зарядов и переноса энергии возбуждения от гептана к бензофенону.

8.4. РАДИОЛИЗ *Н*-ГЕПТАНА В ПРИСУТСТВИИ КАРБОРАНОВ

Благодаря значительной делокализации электронов клеточные структуры карборанов проявляют свойства, во многом характерные для ароматических соединений. Авторы работы [66] ис-

следовали влияние на радиолиз *н*-гептана следующих карборанов: 1,2-дикарбаклозододекаборана-12 (*о*-карборана), 1-изопропил-*о*-карборана, 1-изопропенил-*о*-карборана и 1,7-дикарбаклозододекаборана-12 (*м*-карборана) и обнаружили сильное ингибирующее действие добавок на образование водорода. Из табл. 8.5 следует, что с увеличением концентрации карборанов в растворе выход водорода снижается и стремится к предельному значению. При концентрации *о*-карборана 0,1 М это значение равно 1,1 мол/100 эВ. Алкильные и алкенильные заместители слабо повышают ингибирующее действие *о*-карборана, *м*-карборан менее эффективен, чем *орто*-изомер.

Таблица 8.5

Выход водородв при радиолизе *н*-гептана, содержащего карборан при 0° С [66]

Соединение	Концентрация $[C]\cdot10^3$ М	G, мол/100 эВ	Соединение	Концентрация $[C]\cdot10^3$ М	G, мол/100 эВ
н-Гептан	—	4,9	изопропенил-*о*-карборан	1,0	1,35
о-Карборан	0,1	2,80		5,0	1,35
	0,5	2,60		10,0	1,28
	1,0	1,57	*м*-карборан	0,1	3,7
	5,0	1,52		0,5	3,5
	10,0	1,37		1,0	3,2
	50,0	1,10		5,0	2,9
	100,0	1,10		10,0	1,8
Изопропил-*о*-карборан	1,0	1,35		50,0	1,6
	5,0	1,34			
	10,0	1,20			

Таблица 8.6

Выход водорода (мол/100 эВ) при радиолизе *н*-гептана, содержащего карборан и конкурирующий акцептор

Акцептор	Концентрация, $[C]\cdot10^3$ М	Конкурирующий акцептор	Концентрация, $[C]\cdot10^3$ М	$G(H_2)$ молекул/100 эВ
о-Карборан	—	гептен-1	0,2	3,4
	—	пирен	0,02	3,2
	—	N_2O	0,2	2,1
	10	—	—	1,27
	50	—	—	1,10
	10	N_2O	0,2	1,10
	50	»	0,2	1,10
	50	пирен	0,02	1,6
	50	гептен-1	0,2	1,3
м-Карборан	10	—	—	1,8
	50	—	—	1,7
	10	N_2O	0,2	1,6
	50	»	0,2	1,5
	50	гептен	0,2	2,6
	50	пирен	0,02	1,8

Характерная особенность карборановых молекул — наличие трехцентровой связи, т. е. двухэлектронной химической связи между тремя атомами элементов. Углеродные атомы в соединениях несут некоторый избыточный положительный заряд, что уменьшает электронную плотность соседних атомов бора. Такое химическое строение обусловливает электроноакцепторный эффект молекул карборанов, что обнаруживается в ряде химических реакций.

В таблице 8.6 приведены выходы водорода, образующегося при радиолизе *н*-гептана в присутствии карборанов и конкурирующих акцепторов. В отличие от ортоизомера для *м*-карборана отмечается слабое понижение выхода H_2 в присутствии второго акцептора, однако это может быть обусловлено его меньшей электроноакцепторной активностью. Таким образом, можно полагать, что в тройной системе гептан — N_2O — карборан добавки конкурируют за захват электронов. В то же время добавка *о*-карборана в систему *н*-гептан — N_2O дополнительно понижает предельный выход водорода с 2,1 до 1,1 мол/100 эВ, что свидетельствует либо о различии в механизмах действия N_2O и карборана, либо о более высокой способности карборана захватывать электрон.

В тройной системе *н*-гептан—карборан—гептен-1 происходит как захват электрона карбораном, так и перенос заряда к гептену-1. Если карборан присутствует в количестве, достаточном для захвата всех электронов, нейтрализация положительного иона может осуществляться только анионом карборана.

Пирен характеризуется низким потенциалом ионизации (7,5 эВ) и поэтому, вероятно, участвует в процессах переноса заряда. Вместе с тем низкий уровень энергии триплетного состояния пирена (E_T=2,08 эВ) позволяет считать его активным акцептором триплетов с более высокой энергией. Следовательно, если бы *о*-карборан не участвовал в процессах, которые характерны для пирена или гептена-1, их добавка в систему *н*-гептан — карборан привела бы к дополнительному понижению выхода водорода, однако этого не происходит. Напротив, в присутствии этих соединений наблюдается даже небольшое возрастание выхода водорода, что может быть обусловлено частичным снижением акцепторной активности карборана.

8.5. РАДИОЛИЗ Н-ОКТАНА В ПРИСУТСТВИИ ИМИНОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

В качестве акцепторов при радиолизе могут быть использованы иминоксильные радикалы, которые не только ингибируют свободнорадикальные реакции, но и служат акцепторами заряженных частиц. Исследование влияния 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксила-1 (ТМПО) на образование водорода при радиолизе октана [67] показало, что с ростом концентрации добавки выход водорода снижается до предельного значения, равного 2,4±±0,2 мол/100 эВ. Если в раствор октана кроме ТМПО дополнительно вводится N_2O, являющаяся активным акцептором электронов, предельное значение $G(H_2)$ сохраняется таким же, при этом скорость образования азота при радиолизе *н*-октана, содержащего N_2O и ТМПО, уменьшается за счет протекания конкурирующих реакций — взаимодействия ТМПО с электроном:

$$RN\dot{O}+\bar{e}\rightarrow RNO^{\cdot -}$$

и закиси азота с электроном. Анион-радикалы $RNO^{\cdot -}$ нейтрализуются при последующем взаимодействии с $RH^{\cdot +}$, однако этот процесс не дает молекулярного H_2. Вклад реакции, приводящей к образованию гидроксиламина за счет реакции с атомом водорода, не существен. Отношение констант скоростей реакций взаимодействия электронов с закисью азота и с иминоксильным радикалом равно

$$K_{N_2O+\bar{e}}/K_{RN\dot{O}+\bar{e}}=8{,}3\pm 0{,}7.$$

Механизм действия иминоксильных радикалов, вероятно, заключается не только в акцептировании радикалов и электронов. По сообщению автора работы [68], стабильные радикалы также способны дезактивировать возбужденные молекулы. В бензольных растворах, содержащих ди-*трет*-бутилнитроксил, наблюдается тушение триплетного возбуждения бензофенона с константой скорости, равной $3\cdot 10^9$ $М^{-1}\cdot с^{-1}$, и нафталина — с константой $6\times\times 10^8$ $М^{-1}\cdot с^{-1}$.

8.6. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАДИОЛИЗ Н-ГЕКСАНА В ПРИСУТСТВИИ ГЕПТИЛХЛОРИДА

Исследование радиолиза *н*-гексана в присутствии акцепторов заряженных частиц проводили многие авторы [69—72]. Однако, как было показано в более поздних работах, многие из использованных акцепторов электронов являются также акцепторами возбуждения, что, естественно, осложнило понимание процессов с участием заряженных частиц. Кроме того, большая часть результатов получена при комнатной температуре. Менжер и Гойманн [71], изучая влияние температуры на процесс захвата электронов молекулами закиси азота в *н*-гексане, нашли, что выход заряженных частиц и отношение констант скоростей реакций электрона с молекулой акцептора и с положительным ионом меняются с температурой.

По данным Вармана с сотр. [73], алкилгалогениды являются специфическими акцепторами электронов. Они не участвуют в процессах передачи возбуждения [74]. Захватывая электроны [75], алкилхлориды генерируют в системе радикалы и ионы хлора:

$$RCl+\bar{e}\xrightarrow{K_1}\dot{R}+Cl^{-}. \quad (8.37)$$

Используя гептилхлорид в *н*-гексане, можно проследить судьбу гептильных радикалов, сходных по своему поведению с гексильными [76], и ионов хлора, являющихся в то же время мерой акцептирования электронов. Нейтрализация положительно заряженного иона анионом хлора:

$$н=C_6H_{14}^{\cdot +}+Cl^{-}\rightarrow HCl+\dot{C}_6H_{13} \quad (8.38)$$

приводит к образованию HCl. Так как алкилхлориды при реакции с атомами водорода [73] не образуют хлористого водорода, то выход HCl является мерой акцептирования электронов. Гептильные и гексильные радикалы, возникающие в результате реакций (8.38) и следующих:

$$н\text{-}C_6H_{14}^{\cdot +}+\bar{e}\xrightarrow{K_3}н\text{-}C_6H_{14}^{**}, \quad (8.39)$$

$$н\text{-}C_6H_{14}^{*}\longrightarrow\begin{cases}\dot{C}_6H_{13}+H, & (8.40)\\ C_6H_{12}+H_2, & (8.41)\\ \dot{r}_1+\dot{r}_2, & (8.42)\\ н\text{-}C_6H_{14}, & (8.43)\end{cases}$$

где $\dot{r}_1$ и $\dot{r}_2$ — осколочные радикалы, вступающие в реакции диспропорционирования и рекомбинации попарно и друг с другом, а также с молекулами растворителя [76], образуют соответственно гексены, гептены, гептан, до-, три- и тетрадеканы.

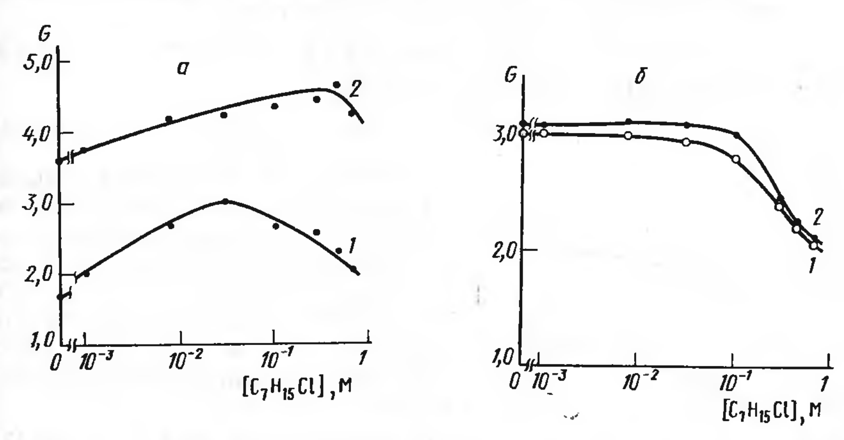


Рис. 8.6. *а* — Зависимость выходов гексильных радикалов, рассчитанных из выходов продуктов рекомбинации от концентрации 1-хлоргептана в *н*-гексане: *1* — (—78°); *2* — 85°С. *б* — Зависимость суммарного выхода гексенов от концентрации 1-хлоргептана в *н*-гексане: *1* — (—78°); *2* — 85°С

Поскольку реакция (8.38) является конкурентной по отношению к реакции (8.39), то захват электрона гептилхлоридом приводит к понижению выхода водорода [77]. Гептилхлорид понижает выход водорода от 4,7 до 2,6 и от 6,5 до 4,0 при температурах — 78 и 85°С соответственно. Зависимости выходов гексильных радикалов, рассчитанных из выходов продуктов рекомбинации, а также суммарных выходов гексенов от концентрации гептилхлоридов, представлены на рис. 8.6. Зависимости выходов гексенов и гексильных радикалов проходят через максимум при

—78° C в области концентраций добавки от 10^{-2} до 10^{-1} М. При 85°С этот максимум сдвинут в область больших концентраций и не ярко выражен.

Акцептирование электронов 1-хлоргептаном сопровождается повышением выходов образования гептильных радикалов и иона хлора. В области концентраций 1-хлоргептана от $1 \cdot 10^{-3}$ до $3 \times \times 10^{-2}$ М при —78° и от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ М при 85°С происходит значительное образование ионов хлора и гептильных радикалов, в то же время выход водорода практически не изменяется, а выходы гексенов и гексильных радикалов, участвующих в рекомбинации, растут. Дополнительное количество гептана образуется за счет реакции гептильных радикалов с *н*-гексаном:

$$\dot{C}_7H_{15} + н\text{-}C_6H_{14} \rightarrow н\text{-}C_7H_{16} + \dot{C}_6H_{13}. \qquad (8.44)$$

В области концентраций выше $3 \cdot 10^{-2}$ М при —78° и $1 \cdot 10^{-1}$ при 85°С происходит эффективное акцептирование электронов, приводящее к понижению выхода водорода. Понижение выходов гексильных радикалов, участвующих в рекомбинации, и гептанов при высоких концентрациях 1-хлоргептана связано, по-видимому, либо с передачей заряда на молекулу акцептора:

$$н\text{-}C_6H_{14}{}^{\cdot +} + C_7H_{15}Cl \rightarrow н\text{-}C_6H_{14} + C_7H_{15}Cl^{\cdot +}, \qquad (8.45)$$

либо с протеканием следующей реакции:

$$\dot{C}_6H_{13} + C_7H_{15}Cl \rightarrow н\text{-}C_6H_{14} + \dot{C}_7H_{14}Cl, \qquad (8.46)$$

что приводит к уменьшению выходов указанных продуктов. Действительно, возникновение положительных ионов алкилхлоридов в углеводородах наблюдалось в работе [78]. Среди продуктов радиолиза были обнаружены хлористые гексилы, которые могут образовываться за счет реакции

$$C_6H_{13}^+ + Cl^- \rightarrow C_6H_{13}Cl. \qquad (8.47)$$

Существование иона $C_6H_{13}^+$ при радиолизе *н*-гексана было предположено в работе [70].

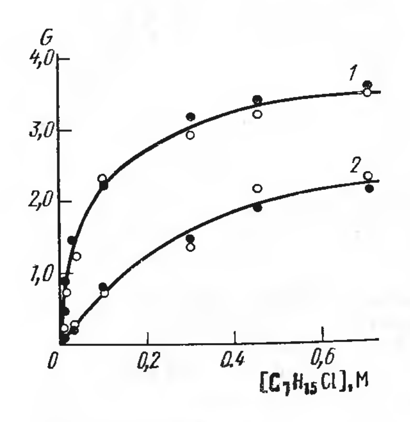


Рис. 8.7. Зависимости выходов гептильных радикалов (○) и ионов хлора (●) от концентрации 1-хлоргептана в *н*-гексане: *1* — (—78°С); *2* — 85°С

Анализ продуктов радиолиза, предшественниками которых являются ионы хлора и гептильные радикалы, позволил получить баланс по этим частицам. Кривые на рис. 8.7 показывают хорошее согласие значений выходов гептильных радикалов и ионов хлора, что свидетельствует о достаточно полном их определении. Выход разложения 1-хлоргептана, который прямым способом оказалось возможным

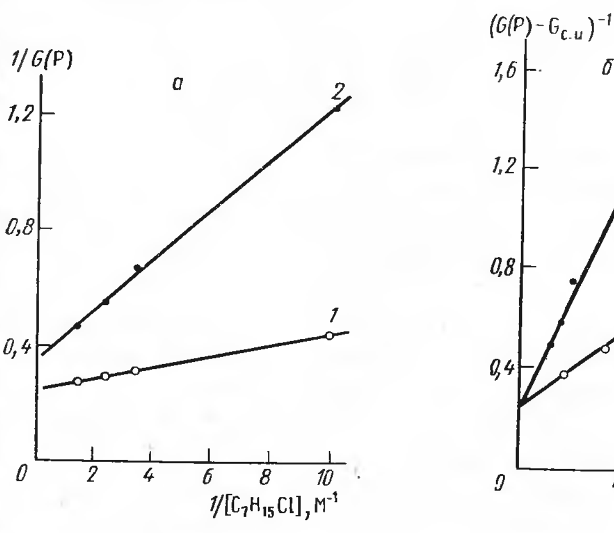
измерить лишь для низких концентраций, в пределах ошибки эксперимента совпал со значениями выходов Cl^- и $\dot{C}_7H_{15}$, рассчитанных из выходов конечных продуктов их превращения.

Используя экспериментальные данные по изменению выходов продуктов реакции электрона с акцептором в зависимости от концентрации последнего в случае 1-хлоргептана, можно оценить величину отношения констант скоростей реакций взаимодействия электрона с акцептором (8.37) и положительным ионом (8.39).

Формально-кинетическое рассмотрение процессов приводит к следующей зависимости выхода продукта разложения акцептора от его концентрации:

$$\frac{1}{G(\mathrm{P})} = \frac{1}{G_{\text{и.п}}} \left(1 + \frac{K_{39}}{K_{37}\,[\text{Ак}]}\right), \qquad (8.48)$$

где $G(\mathrm{P})$ — выход гептильных радикалов или ионов хлора; [Ак] — концентрация 1-хлоргептана; $G_{\text{и. п}}$ — общий выход ион-электронных пар; K_{37} и K_{39} — константы скоростей реакций (8.37)



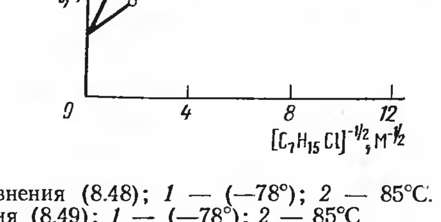


Рис. 8.8. *а* — Графическое решение уравнения (8.48); *1* — (—78°); *2* — 85°С. *б* — Графическое решение уравнения (8.49); *1* — (—78°); *2* — 85°С

и (8.39). Из уравнения (8.48) следует, что зависимость $1/G(\mathrm{P})$ от 1/[Ак] должна быть линейной. Эксперимент показывает, что требование хорошо выполняется (рис. 8.8). Было найдено, что

$$G_{\text{и. п}} = 3{,}9 \pm 0{,}2, \quad K_{37}/K_{39} = (14{,}2 \pm 1{,}5)\ \text{М}^{-1} \text{ при } —78°,$$

$$G_{\text{и. п}} = 2{,}9 \pm 0{,}2, \quad K_{37}/K_{39} = (3{,}8 \pm 0{,}4)\ \text{М}^{-1} \text{ при } 85°\text{С}.$$

Повышение температуры приводит к понижению определяемого

выхода ион-электронных пар и величины K_{37}/K_{39}. Величину $G_{и.п}$ можно найти также, применив нижеприведенное уравнение, данное Варманом и сотр. [69], хорошо описывающее в ряде случаев влияние концентрации акцептора на процесс захвата электронов в жидких углеводородах:

$$G(P) = G_{с.и} + \frac{G_{и.п}(\alpha[Ак])^{0,5}}{1+(\alpha[Ак])^{0,5}}, \qquad (8.49)$$

где α — величина, прямо пропорциональная константе скорости реакции электрона с молекулой акцептора.

Из рис. 8.8, *б* следует, что линейная зависимость $[G(P) - G_{с.и}]^{-1} \leftrightarrow$ от $[Ак]^{-0,5}$, предсказываемая уравнением (8.49), выполняется. Значение $G_{и.п}$, найденное при экстраполяции к большим концентрациям 1-хлоргептана, равно 3,8 при температурах —78 и 85°С, что согласуется с результатом, полученным путем решения уравнения (8.48) при —78°С, а также с известным в литературе значением 3,9 [72, 75]. Значение параметра α, полученное из наклона кривых рис. 8.8, *б*, оказалось равным 12,4 и 1,6 M^{-1} при —78 и 85°С соответственно. Таким образом, гептилхлориды, подвергаясь диссоциативному захвату электронов, довольно эффективно вмешиваются в процесс рекомбинации ион-электронных пар.

Повышение температуры радиолиза от —78 до 85°С приводит к понижению выходов гептильных радикалов и ионов хлора, что указывает на ускорение процесса нейтрализации ион-электронных пар. Для достижения одинакового эффекта акцептирования при 85°С требуется бóльшая концентрация добавки, чем при —78°С.

Рассмотрение кинетики процесса на основании представлений о негомогенном распределении ион-электронных пар проведено в шестой главе. На основании представлений о существовании распределения по расстояниям между электроном и материнским ионом $RH^{\cdot +}$ получены зависимости от температуры отношений $D/K_{Ак}$, энергии активации реакции гептилхлорида с электроном и величина радиуса реакции. Проведенное рассмотрение кинетики процесса акцептирования электронов не позволяет однозначно выбрать способ обработки экспериментальных результатов и сделать количественные оценки протекающих элементарных стадий.

РАДИОЛИЗ РАЗВЕТВЛЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Как уже упоминалось, величины выходов водорода в разветвленных углеводородах ниже, чем в соответствующих нормальных алканах. Выходы водорода уменьшаются, а выходы продуктов разрыва С—С-связи растут с увеличением числа разветвлений в изоалканах [79, 80]. Среди изомеров с идентичным числом метильных групп, изомеры, имеющие четвертичные углеродные атомы, связанные с метильными группами, образуют больше метана, чем углеводороды с третичным углеродным атомом [81].

Так, при радиолизе 2,3-диметилбутана в качестве главных продуктов наблюдаются водород, метан, пропан, пропилен и углеводороды с пятью атомами углерода, выходы углеводородов C_7—C_{12} ниже, чем фрагментарных [81]. Радикалы, образующиеся при распаде возбужденных или ионизованных молекул 2,3-диметилбутана, стабилизируются за счет отрыва атома водорода или при реакциях рекомбинации радикалов, в то время как фрагментарные ионы стабилизируются в процессе переноса гидридного иона. Углеводородные продукты C_7—C_{12} образуются в реакциях рекомбинации родительских алкильных радикалов с фрагментарными и друг с другом.

В работах [1, 2] показано, что выход разрыва С—С-связей уменьшается почти экспоненциально в зависимости от энергии диссоциации связи. Величину выхода разрыва С—С-связи можно рассчитать на основе квантовой теории:

$$G(C\text{—}C) = \frac{12}{n_{макс}^4} C \sum_{n=m}^{n_{макс}} \prod_{k=1}^{s-1} \left(1 - \frac{m}{n+k}\right) n\,(n_{макс} - n)^2,$$

где C — константа ($C = 5 \cdot 10^{13}$); n и m — квантовые числа, соответствующие общей внутренней энергии молекулы и энергии диссоциации соответственно; S — число осцилляторов молекулы ($S = 3N - 6$, где N — число атомов в молекуле); $n_{макс}$ — максимальная энергия, которая слабо уменьшается с числом углеродных атомов в углеводородных молекулах.

Квантово-химические расчеты показывают, что в ионах алканов с одним положительным зарядом энергия диссоциации связей вблизи разветвления очень низка и распад может быть экзотермичным процессом [82]. В табл. 8.7 приведены для сравнения выходы продуктов разрыва С—С- и С—Н-связей для изомеров гексанов [81].

Таблица 8.7

Сравнение выходов продуктов разрыва С—С- и С—Н-связей для изомеров гексанов [81]

Углеводород	*н*-Гексан	2-Метилпентан	2,3-Диметилбутан	2,2-Диметилбутан
G(С—Н)	5,0	3,4	2,9	2,0
G(С—С)	1,5	2,4	3,9	5,1
G(С—Н) + G(С—С)	6,5	5,8	6,8	7,1
G(С—Н)/G(С—С)	3,3	1,4	0,7	0,4

8.7. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАДИОЛИЗ ИЗООКТАНА

Радиолиз изооктана [5, 83, 84] изучен в тех же условиях, что и радиолиз *н*-гептана. Идентифицированы следующие продукты радиолиза. В скобках приведены значения выходов в мол/100 эВ при 0°С и мощности дозы 3,6 Гр/с.

Водород (2,1);

низкомолекулярные углеводороды: метан (1,00), этан (0,04), пропан (0,10), пропилен (0,20), изобутан (1,6), изобутилен (1,4);

промежуточные углеводороды: 2,2,4,4,5-пентаметилгексан; 2,2,4-триметил-5-изопропилпентан (в сумме 0,09); 2,2,3,5,5-пентаметилгексан; 2,2,4,6-тетраметилгептан (в сумме 0,06); 2,2,4,6-тетраметилгептан; 2,2,3,3,5-пентаметилгексан (в сумме 0,06); 2,2,4,4,6-пентаметилгептан (0,34); 2,2,3,3,5,5-гексаметилгексан (0,05); 2,2,5-триметил-3-изопропилгексан; 2,2,4,4-тетраметил-5-изопропилпентан (0,25); 2,2,4,6,6-пентаметилгептан (0,06); 2,2,4,4,6,6-гексаметилгептан (0,03); 2,2,5,5-тетраметил-3-изопропилгексан (0,05); 2,2,4,4,5,5,7-гептаметилоктан (0,03); 2,2,4,6,6-пентаметил-3-изопропилгептан (0,02); 2,2,4,4,6-пентаметил-3-изопропилгептан (0,035);

димеры: 2,2,4,4,5,5,7,7-октаметилоктан (0,04); 2,2,4,4,6,6-гексаметил-3-изопропилгептан (0,12); 2,2,5,5-тетраметил-3,4-диизопропилгексан (0,32);

изооктены (1,1).

Ошибка в определении выходов углеводородов не превышает 10% от измеряемой величины.

Выход водорода и метана во всем исследованном интервале температур остается постоянным, в то время как выходы легких углеводородов возрастают при повышении температуры. В присутствии кислорода выходы всех углеводородов снижаются, а выход водорода остается неизменным, в отличие от радиолиза *н*-гептана. Образование и поведение изобутана и изобутилена будут рассмотрены детально позднее.

Все углеводородные продукты C_{11}—C_{15} по температурной зависимости можно разделить на две группы. К первой группе относятся углеводороды, образовавшиеся при рекомбинации третичного изооктильного радикала с любым другим радикалом. Эта группа углеводородов характеризуется резкой температурной зависимостью выходов. Ко второй группе относятся углеводороды, образованные при рекомбинации любых двух радикалов, кроме третичного изооктильного. Для углеводородов этой группы характерна отрицательная температурная зависимость. Рост выхода для углеводородов первой группы объясняется ростом выхода третичных изооктильных радикалов с повышением температуры из-за протекания реакций легких радикалов с молекулой изооктана, эффективность которых возрастает с повышением температуры. Реакция отрыва атома водорода от третичного атома углерода в изооктане будет преобладающей из-за различий в энергиях связи $C_{трет}$—Н (328 кДж/моль) и $C_{втор}$—Н (356 кДж/моль). Реакцию отрыва атома водорода в основном осуществляют изобутильные радикалы. Отрицательная температурная зависимость для углеводородов второй группы может быть объяснена протеканием двух конкурирующих реакций радикалов: рекомбинацией и взаимодействием с молекулами углеводорода.

При радиолизе изооктана могут образовываться четыре вида изооктильных радикалов: два первичных

$$C(CH_3)_3—CH_2—CH(CH_3)—\dot{C}H_2 \quad (R_4) \text{ и}$$

$$H_2\dot{C}(CH_3)_2—C—CH_2—CH(CH_3)_2 \quad (R_1),$$

вторичный $C(CH_3)_3—\dot{C}H—CH(CH_3)_2$ (R_2) и

третичный $C(CH_3)_3—CH_2—\dot{C}(CH_3)_2$ (R_3),

рекомбинация которых должна привести к десяти изомерам гексадекана. Распределение радикалов и продуктов радиолиза в

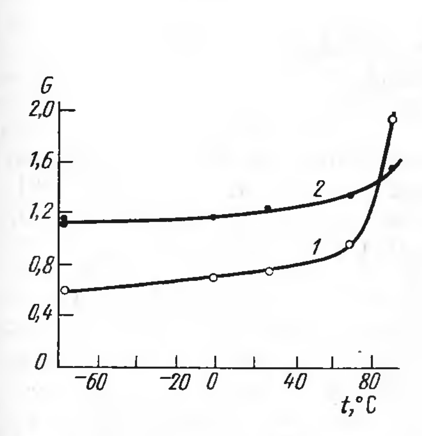


Рис. 8.9. Зависимость выходов третичных изооктильных (*1*) и вторичных изооктильных (*2*) радикалов от температуры

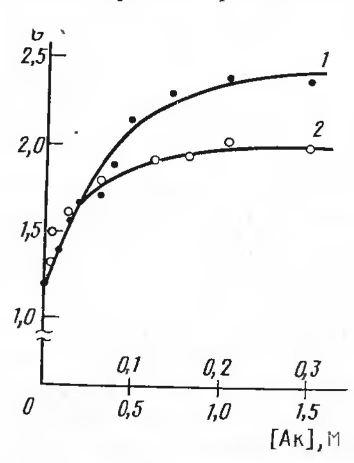


Рис. 8.10. Зависимость выходов гексадеканов, образующихся при радиолизе изооктана от концентрации добавок: *1* — в присутствии N_2O (верхняя шкала); *2* — в присутствии NH_3 (нижняя шкала)

предположении равновероятного отрыва атома водорода должно быть следующим:

$$R_1 : R_2 : R_3 : R_4 = 9:2:1:6,$$

т. е. практически все димеры должны образовываться из первичных радикалов R_1 и R_4. Однако среди продуктов радиолиза обнаружены только три изомера гексадекана, при этом они пред-

ставляют собой продукты рекомбинации радикалов R_2 и R_3. На рис. 8.9 показано влияние температуры на образование радикалов R_2 и R_3. Образующиеся при радиолизе первичные радикалы R_1 и R_4 очень быстро превращаются во вторичные и третичные. Понижение температуры облучения и повышение мощности дозы оказались мало эффективными. Среди продуктов при низких температурах обнаружено очень малое количество продуктов, содержащих радикалы R_1 и R_4. Холройду [88] при использовании в качестве акцептора CH_3J удалось перехватить радикалы на более ранней стадии их превращения, и поэтому в составе продуктов, включающих изооктильные радикалы, найдены и первичные радикалы (табл. 8.8).

Таблица 8.8

Выходы изооктильных радикалов, образующихся при радиолизе изооктана в присутствии CH_3J [85]

Радикал	Выход, мол/100 эВ
Вторичный изооктильный (R_2)	0,91
Третичный изооктильный (R_3)	0,51
Первичный изооктильный (R_1)	0,45
(R_4)	0,32

8.8. РАДИОЛИЗ ИЗООКТАНА В ПРИСУТСТВИИ ЗАКИСИ АЗОТА И АММИАКА

Роль заряженных частиц при радиолизе изооктана детально изучена на примерах влияния закиси азота и аммиака [17, 86]. На рис. 8.10 приведена зависимость выходов гексадеканов от концентрации N_2O и NH_3. Изомерный состав гексадеканов, образующихся при радиолизе изооктана в присутствии акцепторов, не отличается от состава гексадеканов, возникающих при радиолизе вакуумированного изооктана. Закись азота и аммиак снижают выходы изобутана и изобутилена, но практически не оказывают влияния на выходы углеводородов C_{11}—C_{15}. Выходы продуктов радиолиза изооктана в отсутствие и в присутствии различных добавок (N_2O, N_2O+O_2, NH_3) приведены в табл. 8.9.

Так как осколочные ионы при радиолизе жидкого изооктана образуются в сравнительно небольших количествах [87, 88], то в первом приближении можно ограничиться изучением молекулярного иона $RH^{\cdot+}$. Из табл. 8.9 следует, что в присутствии достаточно высоких концентраций закиси азота уменьшаются выходы водорода, изобутана и изобутилена, увеличиваются выходы изооктенов и гексадеканов.

Эти явления связаны с тем, что в присутствии N_2O в достаточной концентрации электроны захватываются закисью азота и нейтрализация молекулярных ионов производится образовавшимся отрицательным ионом, тем самым предотвращается образование вторично возбужденных молекул и, следовательно, продуктов, возникающих при распаде этих молекул. Повышение выходов изооктенов связано с тем, что в системе возрастает количество изооктильных радикалов, которые диспропорционируют как с подобными радикалами, так и с радикалами, имеющими меньшее число атомов углерода. В этом случае возможно определение лишь усредненной величины отношения констант диспропорционирования и рекомбинации: $K_{\text{дисп}}/K_{\text{рек}} \cong 0{,}7$.

Таблица 8.9

Выходы продуктов радиолиза изооктана в отсутствие и в присутствии добавок

Продукты	Без добавки	Добавки		
		0,3 М N_2O	0,3 М N_2O+ +0,01 М O_2	1 М NH_3
Водород	2,0	1,0	—	3,2
Изобутан	2,40	1,30	—	1,44
Изобутилен	1,90	0,80	—	1,15
Изооктены	1,1	2,3	0,6	1,8
ΣC_9	0,20	0,20	0,00	0,20
ΣC_{11}	0,16	0,16	0,00	0,16
ΣC_{12}	0,48	0,48	0,08	0,48
ΣC_{13}	0,09	0,09	0,00	0,09
ΣC_{15}	0,09	0,09	0,00	0,09
ΣC_{16}	0,36	1,67	0,10	0,85

Сопоставление данных по выходу ион-электронных пар, образующихся при радиолизе изооктана, и изооктильных радикалов показывает, что все радикалы возникают из вторично возбужденных молекул, а первично возбужденные молекулы практически не распадаются с образованием атомарного водорода и изооктильных радикалов. Действительно, выход изооктильных радикалов, рассчитанный по выходам продуктов радиолиза по формуле

$$G(\mathrm{R}) = 2\left[G(C_{16}) + \frac{K_{\text{дисп}}}{K_{\text{рек}}} G(C_{16})\right] + \sum G(C_9—C_{15}) + \frac{K_{\text{дисп}}}{K_{\text{рек}}} \sum G(C_9—C_{15}) \qquad (8.50)$$

в системе изооктан — 0,3 *М* N_2O, равен 7,3. С другой стороны,

$$G(\mathrm{R}) = 2[G_{\text{и. п}} - G\ (\text{спирт})]. \qquad (8.51)$$

Выход спирта в системе изооктан — 0,3 *М* N_2O равен 0,4 мол/100 эВ, а выход азота в этой системе, как было показано Холройдом [89], соответствует выходу ионов и равен ~4,0. Следовательно, $G(\mathrm{R}) = 7{,}2$, что хорошо согласуется с выходом изооктильных радикалов, рассчитанных по формуле (8.50). Выход изооктенов, образующихся за счет реакций диспропорционирования, можно рассчитать по уравнению

$$G(C_8H_{16}) = \frac{K_{\text{дисп}}}{K_{\text{рек}}}\left[G(C_{16}) + P_a \sum G(C_{11}—C_{15}) + G(C_9)\right]. \qquad (8.52)$$

Полагая $P_a = 0{,}5$, получим, что выход изооктенов радикального происхождения в вакуумированном изооктане равен 0,7. Поскольку общий выход изооктенов равен 1,1, то выход «молекулярных» изооктенов составляет ~0,4. Так как в системе изооктан — 0,3 *М* N_2O—0,01 *М* O_2 вторично возбужденные молекулы

не образуются, а изооктильные радикалы за счет реакций с кислородом превращаются в кислородсодержащие продукты, то выход изооктенов в данной системе характеризует выход первично возбужденных молекул, распадающихся с образованием молекулярного изооктена. Он равен 0,6 мол/100 эВ.

Если считать, что углеводороды C_{11}—C_{15} образуются преимущественно по реакциям рекомбинации изооктильных радикалов с осколочными радикалами, то на основании того, что закись азота не влияет на выходы этих углеводородов, казалось, можно было сделать вывод об отсутствии реакций распада вторично возбужденных молекул на осколочные радикалы. Однако это не так.

При радиолизе изооктана осколочные радикалы образуются с выходами, близкими к выходам изооктильных радикалов, и, следовательно, осколочные радикалы реагируют не только с изооктильными радикалами, но и между собой. Поэтому для установления характера влияния закиси азота на выходы осколочных радикалов рассмотрим реакции радикалов:

$\dot{R}+\dot{R}\rightarrow RR$	$\dot{r}_4+\dot{r}_4\rightarrow r_4r_4$
$\dot{R}+\dot{R}\rightarrow$ П. Д.	$\dot{r}_4+\dot{r}_4\rightarrow$ П. Д.
$\dot{R}+\dot{r}_4\rightarrow Rr_4$	$\dot{r}_4+\dot{r}_к\rightarrow r_4r_к$
$\dot{R}+\dot{r}_4\rightarrow$ П. Д.	$\dot{r}_4+\dot{r}_к\rightarrow$ П. Д.
$\dot{R}+\dot{r}_к\rightarrow Rr_к$	$\dot{r}_к+\dot{r}_к\rightarrow r_кr_к$
$\dot{R}+\dot{r}_к\rightarrow$ П. Д.	$\dot{r}_к+\dot{r}_к\rightarrow$ П. Д.

Здесь $\dot{R}$ и $\dot{r}_4$ — изооктильные и бутильные радикалы; $\dot{r}_к$ — осколочные радикалы $\dot{C}H_3$, $\dot{C}_3H_7$, $\dot{C}_5H_{11}$, $\dot{C}_7H_{15}$; П. Д. — продукты диспропорционирования. Полагая, что скорость образования продуктов указанных реакций пропорциональна стационарным концентрациям соответствующих радикалов и, допустив, что скорости реакций рекомбинации характеризуются практически одной константой $K_{рек}$, а скорости реакций диспропорционирования — константой $K_{дисп}$, получим

$$G(\dot{r}_4)=\left(1+\frac{K_{дисп}}{K_{рек}}\right)G(Rr_4)\left[1+\frac{G(Rr_4)}{2G(RR)}+\frac{G(Rr_к)}{2G(RR)}\right], \qquad (8.53)$$

$$G(\dot{r}_к)=\left(1+\frac{K_{дисп}}{K_{рек}}\right)G(Rr_к)\left[1+\frac{G(Rr_4)}{2G(RR)}+\frac{G(Rr_к)}{2G(RR)}\right]. \qquad (8.54)$$

Расчет выхода бутильных радикалов $G(\dot{r}_4)$ и суммарного выхода других осколочных радикалов $G(\dot{r}_к)$ с использованием данных табл. 8.9 приводит к значениям: в отсутствие N_2O $G(\dot{r}_4)=2{,}0$ и $G(\dot{r}_к)=2{,}2$; в присутствии N_2O $G(\dot{r}_4)=1{,}1$ и $G(\dot{r}_к)=1{,}2$, т. е. N_2O уменьшает выходы осколочных радикалов.

Значения выходов, полученные в результате этих расчетов, нельзя рассматривать как истинные из-за введения допущений, но можно считать, что они правильно отражают влияние акцепторов на выходы радикалов. Закись азота уменьшает суммарный выход изобутана и изобутилена на величину 2,2, а выход бутильных радикалов, как видно из приведенного расчета, — на 0,9; следовательно, можно заключить, что при распаде вторично возбужденных молекул с разрывом С—С-связи образуются как стабильные продукты, так и свободные радикалы.

Добавка аммиака, как видно из табл. 8.9, уменьшает выход осколочных продуктов и увеличивает выход водорода, изооктенов и гексадеканов. Эти эффекты, как и в случае *н*-гептана, можно объяснить реакцией передачи протона от молекулярного иона изооктана к аммиаку и последующими реакциями образующихся ионов и радикалов.

Сопоставление данных по выходам ион-электронных пар и радикалов, возникающих при радиолизе изооктана в присутствии аммиака, показывает, что выход радикалов, образующих продукты, значительно ниже, чем можно было ожидать. Если бы все ионы, получающиеся при радиолизе изооктана, реагировали с аммиаком, выход изооктильных радикалов был бы

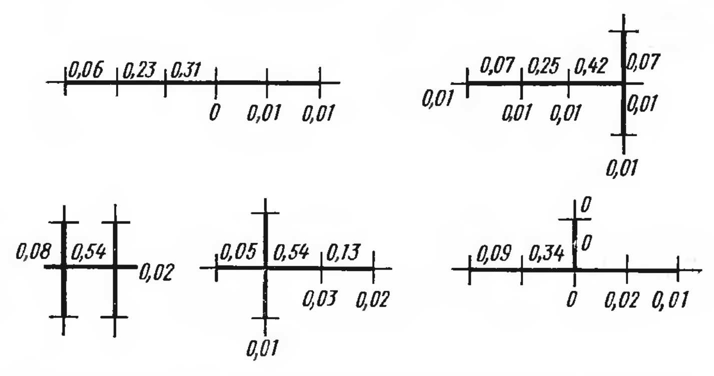


Рис. 8.11. Распределение положительного заряда в ионах гексановых изомеров в основном состоянии [82]. Величины над линиями принадлежат С—С-связям, под линиями — С—Н-связям

~8 радик/100 эВ; экспериментальный выход радикалов равен ~4,6. Так как увеличение концентрации NH_3 до 3 *М* не приводит к росту выходов гексадеканов, то это позволяет считать, что часть молекулярных ионов не вступает в реакцию передачи протона по причинам, не связанным с кинетическими ограничениями. Можно предполагать, что в ионах, не вступающих в реакцию, заряд локализован на четвертичном углеродном атоме. Выход таких ионов составляет ~50% от общего выхода молекулярных ионов.

Использование в качестве акцепторов протонов C_2H_5OT [90] также показало, что приблизительно одна треть ионов не реагирует с C_2H_5OT. Действительно, квантово-химические расчеты, проведенные для ионов гексановых изомеров, показали, что распределение положительного заряда в основном состоянии не равномерно. На рис. 8.11 приведены соответствующие данные, которые показывают, что наибольшая плотность положительного заряда находится вблизи четвертичного и третичного углеродных атомов [82].

8.9. РАДИОЛИЗ ИЗООКТАНА В ПРИСУТСТВИИ CH_3Br, C_2H_5Br И SF_6

В работе [91] исследовано влияние акцепторов электронов CH_3Br, C_2H_5Br и SF_6 на радиолиз изооктана. В случае CH_3Br был использован препарат, содержащий ^{14}C. Анализ CH_4 и продуктов рекомбинации радикала $\dot{C}H_3$ с другими радикалами, образующимися при радиолизе 2,2,4-триметилпентана, позволил определить выход акцептируемых электронов. Выходы, полученные при концентрациях CH_3Br $\sim 10^{-3}$ М, хорошо согласуются с данными работы [72]. Обработка полученных данных проводилась с помощью уравнения [92]

$$G(\text{P}) = G_{\text{с.и}} + G_{\text{и.п}} \frac{(\alpha\,[\text{Ак}])^{0,5}}{1 + (\alpha\,[\text{Ак}])^{0,5}}. \qquad (8.55)$$

При низких концентрациях акцептора уравнение (8.55) превращается в следующее:

$$G(\text{P}) = G_{\text{с. и}} + G_{\text{и. п}}(\alpha\,[\text{Ак}])^{0,5}. \qquad (8.56)$$

В пределе при нулевой концентрации добавки выход равен выходу свободных ионов. Отсечение по оси ординат дает величину $G_{\text{с. и}} = 0,3$. Методами электропроводности и импульсного радиолиза для $G_{\text{с. и}}$ получены значения 0,33 [93] и 0,36 [94]. Согласно уравнению (8.55), зависимость $[G(\text{P}) - G_{\text{с. и}}]^{-1}$ от $[\text{Ак}]^{0,5}$ позволила определить $G_{\text{и.п}} = 4,5$ и $\alpha_{CH_3Br} = 24,7$ М$^{-1}$.

Таблица 8.10

Выходы водорода и метана, образующихся по различным путям, при радиолизе изооктана [96]

Механизм	Молекулярный		Атомный (радикальный)		Общий	
	H_2	CH_4	H	CH_4	H_2	CH_4
Ионный	1,01	~0,24	0,44	0,00	1,45	0,24
Неионный	0,43	~0,24	0,56	0,73	0,99	0,97
Общий	1,44	0,48	1,00	0,73	2,44	1,21

Использование различных акцепторов позволило разграничить выходы H_2 и CH_4 по ионному и неионному путям, а также выходы H_2 и CH_4, образующихся по молекулярному и атомному (радикальному) путям [95]. В табл. 8.10 приведены соответствующие данные.

Авторы работы [96] пришли к выводу, что возбужденные состояния молекул изооктана являются предшественниками метильных радикалов; 44% термализованных атомов водорода возникает за счет процесса ион-электронной нейтрализации, а 56% — за счет распада возбужденных молекул изооктана, образовавшихся при непосредственном возбуждении.

8.10. РОЛЬ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ИЗООКТАНА

Исследование по влиянию кислорода — типичного акцептора радикалов — на радиолиз изооктана показало, что наблюдается несоответствие между выходами изобутильных радикалов, полученными по убыли выходов углеводородных продуктов при радиолизе в присутствии кислорода, и выходами, рассчитанными из кислородных продуктов. Выход бутильных радикалов, рассчитанный из разности выходов углеводородных продуктов в отсутствие и в присутствии кислорода, равен 3,8—4,0 радик/100 эВ. Выход бутильных радикалов, полученный из значений выходов кислородных продуктов, составляет всего ~1 радик/100 эВ [4, 83]. В табл. 8.11 проведено сопоставление выходов бутильных радикалов, образующих углеводородные продукты путем рекомбинации радикалов в объеме или кислородные продукты при взаимодействии их с кислородом и полученных Холройдом [85], определившим выход бутильных радикалов, используя непредельные углеводороды как акцепторы радикалов.

Таблица 8.11

Выходы бутильных радикалов, вычисленные из выходов продуктов радиолиза изооктана при 25° С

Радикал	Данные работы [85]	Данные, рассчитанные из [83]	
		из углеводорода	из кислородных продуктов
Трет-C_4H_9	0,54	0,36	0,50
Изо-C_4H_9	0,80	1,01	0,50
Общий выход	1,34	1,37	1,0

Из таблицы 8.11 следует, что данные работ [83] и [85] хорошо согласуются. Так как наблюдается соответствие выходов объемных бутильных радикалов и кислородных продуктов, то, следовательно, кислород перехватывает все радикалы, возникающие при радиолизе изооктана с образованием соответствующих продуктов окисления, и снижение выходов изобутана и изобутилена в его присутствии обусловлено не захватом радикалов, а другим процессом. Таким процессом может быть передача воз-

буждения от возбужденной молекулы изооктана к кислороду. В отсутствие кислорода распад возбужденной молекулы изооктана приводит к образованию молекул изобутана и изобутилена.

Радиолиз и фотолиз в присутствии акцепторов заряженных частиц и радикалов позволяют определить выход возбужденных молекул, образующихся по неионному пути при воздействии ионизирующего излучения, и выход синглетно-возбужденных состояний, образующихся по неионному и ионному путям.

В работах Пичужкина, Антоновой и др. [96, 97] было проведено исследование, которое позволило определить выход синглетных состояний, возникающих непосредственно при воздействии излучения и имеющих своим предшественником ионные состояния. В качестве акцептора электронов был использован перфторгексан, который, в отличие от других часто употребляемых акцепторов (CCl_4, N_2O) также эффективных акцепторов возбуждения и приводящих в результате акцептирования возбуждения к образованию тех же продуктов, что и при реакции с электроном [98—103], не разрушается при передаче к нему энергии возбуждения [100]. Акцептирование электронов перфторалканами приводит к образованию перфторалкильных радикалов [101, 102], по радиационному выходу которых можно определить выход ион-электронных пар. Изучение фотолиза изооктана показало, что основные продукты — изобутан и изобутилен — образуются в результате распада возбужденных молекул изооктана по молекулярному и радикальному путям [103]. Триплетные состояния могут быть предшественниками радикалов $\dot{C}_8H_{17}$ [104, 105]. На схеме показаны основные пути распада изооктана при воздействии ионизирующего излучения:

$$C_8H_{18} \rightsquigarrow C_8H_{18}^{*},\quad C_8H_{18}^{+\cdot} + \bar{e},$$

$$C_8H_{18}^{+\cdot} + \bar{e} \rightarrow C_8H_{18}^{*},\quad C_8H_{18}^{**},$$

$$C_8H_{18}^{*} \rightarrow 2\dot{C}_4H_9, \qquad (8.57)$$

$$C_8H_{18}^{*} \rightarrow C_4H_8 + C_4H_{10}, \qquad (8.58)$$

$$C_8H_{18}^{*} \rightarrow \dot{C}_8H_{17} + H. \qquad (8.59)$$

Наряду с распадом возбужденных молекул протекают реакции распада возбужденных положительных ионов [87, 88]:

$$C_8H_{18}^{+\cdot *} \rightarrow C_4H_9^{+} + \dot{C}_4H_9. \qquad (8.60)$$

В отсутствие акцептора электронов осколочные ионы $C_4H_9^+$ исчезают по ионно-молекулярной реакции (8.61) с образованием изобутана и в результате нейтрализации (8.62) — изобутилена:

$$C_4H_9^+ + C_8H_{16} \rightarrow C_4H_{10} + C_8H_{17}^+, \qquad (8.61)$$

$$C_4H_9^+ + \bar{e} \rightarrow C_4H_8 + H. \qquad (8.62)$$

В присутствии перфторгексана катион-электронная нейтрализация заменяется катион-анионной:

$$C_6F_{14} + \bar{e} \rightarrow C_6F_{14}^{-\cdot}, \qquad (8.63)$$

$$C_8H_{18}^{+\cdot} + C_6F_{14}^{-\cdot} \rightarrow \dot{C}_8H_{17} + \dot{C}_6F_{13} + HF, \qquad (8.64)$$

$$C_4H_9^{+} + C_6F_{14}^{-\cdot} \rightarrow \dot{C}_4H_9 + \dot{C}_6F_{13} + \dot{F}, \qquad (8.65)$$

$$\dot{C}_8H_{17} + \dot{C}_6F_{13} \rightarrow C_8H_{17}{-}C_6F_{13}, \qquad (8.66)$$

$$\dot{C}_6F_{13} + C_8H_{18} \rightarrow C_6F_{13}H + \dot{C}_8H_{17}. \qquad (8.67)$$

Перфторгексан как акцептор возбуждения [103] при концентрации выше 0,2 *М* полностью подавляет распад синглетно-возбужденных молекул изооктана по молекулярному пути. Таким образом, при радиолизе изооктана в присутствии перфторгексана (в больших концентрациях) образование изобутана происходит в результате радикального распада синглетно-возбужденных молекул изооктана и протекания реакций (8.68), (8.70) и по ион-молекулярной реакции (8.61), а изобутилена — по реакциям (8.68) и (8.69):

$$\dot{C}_4H_9 + \dot{C}_4H_9 \rightarrow C_4H_{10} + C_4H_8, \qquad (8.68)$$

$$\dot{C}_4H_9 + \dot{C}_8H_{17} \rightarrow C_4H_8 + C_8H_{18}, \qquad (8.69)$$

$$\dot{C}_4H_9 + \dot{C}_8H_{17} \rightarrow C_4H_{10} + C_8H_{16}, \qquad (8.70)$$

$$\dot{C}_4H_9 + \dot{C}_8H_{17} \rightarrow C_{12}H_{26}. \qquad (8.71)$$

По разности выходов изобутана и изобутилена при высоких концентрациях перфторгексана можно оценить выход осколочных ионов: $0{,}47 \pm 0{,}4$ (при 0°С).

Суммарный выход синглетновозбужденных молекул равен

$$G_S = G_S^0 + G_{\text{и. п}} P_S, \qquad (8.72)$$

где P_S — вероятность образования синглетно-возбужденных молекул при нейтрализации ион-электронных пар; G_S^0 — выход синглетов в результате первичного возбуждения. Выход продукта радиолиза, образующегося из синглетно-возбужденных молекул, можно записать в виде

$$G_{\text{прод}} = [G_S^0 + (1 - \beta) G_{\text{и. п}} P_S]\, \Phi_{\text{прод}}, \qquad (8.73)$$

где β — доля ион-электронных пар, реагирующих с акцептором; $\Phi_{\text{прод}}$ — квантовый выход продукта фотолиза при данной концентрации акцептора.

Так как кинетика захвата электронов описывается уравнением

$$G = G_{\text{и. п}} \gamma [\text{Ак}] / (1 + \gamma [\text{Ак}]),$$

а $\beta = \gamma [\text{Ак}] / (1 + \gamma [\text{Ак}])$,

где γ — величина, пропорциональная константе скорости реакции электрона с акцептором, то

$$G_{прод}=[G_S^0+(1+\gamma[Ак])^{-1}G_{и.п}P_S]\Phi_{прод},$$

Поскольку при больших концентрациях перфторгексана синглетно-возбужденные молекулы изооктана распадаются только на радикалы, то $G(\dot{C}_4H_9)=[G_S^0+(1+\gamma[Ак])^{-1}G_{и.п}P_S]\Phi(\dot{C}_4H_9)$, где $\Phi(C_4H_9)$ — квантовый выход радикалов $\dot{C}_4H_9$, который рассчитывается из работы [103]. $G(\dot{C}_4H_9)$ можно рассчитать по выходу конечных продуктов C_4H_8, C_4H_{10} и $C_{12}H_{26}$. Для того чтобы определить выход радикалов $\dot{C}_4H_9$, возникающих только в результате распада возбужденных молекул изооктана, необходимо из общего выхода радикалов $\dot{C}_4H_9$ при $[C_6F_{14}]>0{,}2$ М вычесть удвоенный выход осколочных ионов. На рис. 8.12 представлена зависимость $G(\dot{C}_4H_9)$ от $(1+\gamma[C_6F_{14}])^{-1}$. Из отрезка, отсекаемого на оси $G(\dot{C}_4H_9)$, находят $G_S^0=0{,}6$ (0°C). При радиолизе изооктана в присутствии O_2 — эффективного акцептора радикалов — изобутилен получается главным образом в результате распада синглетно-возбужденных молекул по молекулярному пути и небольшая часть — по ионному механизму (реакций (8.60) и (8.62)). Тогда

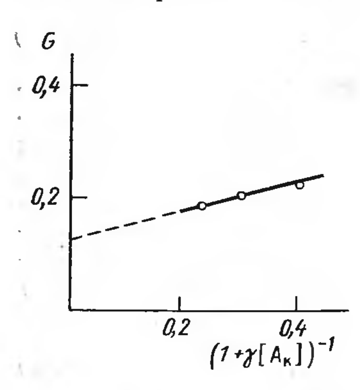


Рис. 8.12. Зависимость $G(\dot{C}_4H_9)$ от $(1+\gamma[C_6F_{14}])^{-1}$ при радиолизе изооктана в присутствии перфторгексана

$$G(C_4H_8)^{O_2}=G_S\Phi(C_4H_8)^{O_2},$$

где $\Phi(C_4H_8)^{O_2}$ — квантовый выход изобутилена в присутствии O_2, равен 0,33. Радиационно-химический выход $G(C_4H_8)^{O_2}$, вычисленный с учетом образования изобутилена по реакциям осколочного иона $C_4H_9^+$, равен 1,1. Следовательно, выход синглетно-возбужденных состояний, образующихся по ионному и неионному путям, равен 3,3.

8.11. РАДИОЛИЗ 2,2,4,6,6-ПЕНТАМЕТИЛГЕПТАНА

Изучение радиолиза 2,2,4,6,6-пентаметилгептана позволило оценить долю распада у четвертичного углеродного атома по радикальному и молекулярному путям. Для этого было исследовано влияние добавок (N_2O и децена-1) и температуры на радиолиз [106]. В работе [107] показано, что 2,2,4,6,6-пентаметилгептан при радиолизе в качестве основных продуктов дает четыре углеводорода: изобутан, изобутилен, изооктан и изооктен.

Таблица 8.12

Зависимость выходов продуктов радиолиза 2,2,4,6,6-пентаметилгептана от условий облучения [106]

Продукт	Добавка					
			0,3 М N_2O		0,1 М децен-1	
	−78°C	45°C	−78°C	45°C	−78°C	45°C
Изобутан	0,72±0,03	0,84±0,03	0,28±0,03	0,55±0,03	0,72±0,03	0,84±0,03
Изобутилен	1,2 ±0,05	1,22±0,05	0,19±0,05	0,35±0,03	0,85±0,03	0,94±0,05
Изооктан	1,0 ±0,03	1,17±0,03	0,36±0,03	0,48±0,03	0,88±0,03	1,17±0,03
Изооктен	0,25±0,03	0,54±0,03	0,13±0,03	0,12±0,03	0,12±0,03	0,15±0,03
ΣC_{16}	0,9 ±0,08	0,9 ±0,08	0,9 ±0,08	0,9 ±0,08		
ΣC_{20}	0,6 ±0,05	0,6 ±0,05	0,6 ±0,06	0,6 ±0,05		
ΣC_{24}	0,52±0,05	0,52±0,05	1,55±0,09	1,55±0,09		

В таблице 8.12 приведены зависимости выходов продуктов радиолиза пентаметилгептана от условий облучения.

Данные табл. 8.12 показывают, что добавка N_2O снижает выходы изобутана, изобутилена, изооктана и изооктена и увеличивает выход димеров. Добавка децена-1 снижает выходы изобутилена и изооктена и не влияет на выход изобутана и изооктана.

Следовательно, образование продуктов за счет разрыва С—С-связи происходит главным образом (около 60%) молекулярным путем при распаде как первично возбужденных молекул пентаметилгептана, так и возбужденных молекул, возникающих за счет нейтрализации. Большую роль в радиолизе пентаметилгептана играют реакции осколочных ионов (около 15%), и только 25% продуктов разрыва С—С-связи образуются радикальным путем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Földiàk G. — Radiat. Phys., Chem., 1980, vol. 16, p. 451.
2. Пичужкин В. И., Сараева В. В., Бах Н. А. — Химия высоких энергий, 1968, т. 2, с. 151.
3. Пичужкин В. И., Сараева В. В., Бах Н. А. — Химия высоких энергий, 1968, т. 2, с. 155.
4. Пичужкин В. И. Дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. М., 1968.
5. Widmar H., Gäumann T. — Helv. Chim. Acta, 1963, vol. 46, p. 2766.
6. Муратбеков М. Б., Сараева В. В. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. хим., 1969, № 6, с. 68.
7. Муратбеков М. Б., Сараева В. В. — Вести. Моск. ун-та. Сер. хим, 1969, № 6, с. 73.
8. Miyazaki T. — J. Phys. Chem., 1967, vol. 71, p. 4282.
9. Ward J. A., Hamoll W. H. — J. Amer. Chem. Soc., 1967, vol. 89, p. 5116.
10. Вилесов Ф. И., Акопян М. Е. — В кн.: Элементарные фотопроцессы в молекулах. М.—Л., 1966, с. 32.
11. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1954.

12. Altschuler A. P. — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 6187.
13. Williams F. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 3954.
14. Holroyd P. A. — J. Phys. Chem., 1968, vol. 72, p. 759.
15. Hatano V., Kenichi F., Satoshi T. — J. Phys. Chem., 1973, vol. 77, p. 586.
16. Hatano Y., Albout J.-L. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1974, vol. 47, p. 236.
17. Муратбеков М. Б. Дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. М., 1969.
18. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., 1965.
19. Sauer M. C., Mani J. — J. Phys. Chem., 1968, vol. 72, p. 3856.
20. Мелехонова И. И., Волкова С. Н., Иванов Ю. А. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 6, с. 1280.
21. Мелехонова И. И., Романцев М. Ф., Сараева В. В. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. хим., 1977, № 4, с. 489. Деп. № 556—77 ВИНИТИ.
22. Мелехонова И. И., Романцев М. Ф., Иванов Ю. А. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 7, с. 1628.
23. Loutfy R. O., Yip R. W., Dogra S. K. — Tetrahedron Lett., 1977, N 33, p. 2843.
24. Беккер Г. О. Введение в фотохимию органических соединений / Под ред. А. В. Ельцова. (Пер. с нем. Э. Р. Захса и В. С. Кузнецова). Л., 1976, с. 62.
25. Brede O., Helmstreit W., Mehnert R. — Chem. Phys. Lett., 1974, vol. 28, p. 43.
26. Brede O., Helmstreit W., Mehnert R. — Z. Phys. Chemie (DDR), 1975, vol. 256, p. 505.
27. Brede O., Helmstreit W., Mehnert R. — Z. Phys. Chemie (DDR), 1975, vol. 256, p. 513.
28. Mehnert R., Brede O., Helmstreit W. — Z. Phys. Chemie, 1975, vol. 15, p. 448.
29. Мелехонова И. И., Романцев М. Ф., Сараева В. В. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. хим., 1979, № 2, с. 137.
30. Hayon E., Ibata T., Lichtin N. N. — J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, p. 2072.
31. Giering L., Berger M., Steel G. — J. Amer. Chem. Soc., 1974, vol. 96, p. 953.
32. Allen A. O., U. S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Ref. Data Sys. Washington, 1976, NBS N 57, p. 1.
33. Wada T., Hatano Yo. — J. Phys. Chem., 1977, vol. 81, p. 1057.
34. Thomas J. K. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1976, vol. 8, p. 1.
35. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., 1971.
36. Neta P., Schuler R. H. — J. Amer. Chem. Soc., 1972, vol. 94, p. 1056.
37. Castello G., Grandi F., Minary S. — Radiat. Res., 1975, vol. 62, p. 323.
38. Gäumann T., Rappoport S., Ruf. A. — J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, p. 3851.
39. Dainton F. S., O'Neill P., Salmon G. R. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1972, N 17, p. 1001.
40. Ilan J., Rabani J. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1976, vol. 8, p. 609.
41. Thomas J. K. — J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, p. 770.
42. Thomas J. K., Mani J. — J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, p. 1834.
43. Beck G., Thomas J. K. — J. Chem. Phys., 1974, vol. 60, p. 1705.
44. Beck G., Thomas J. K. — J. Chem. Phys., 1972, vol. 57, p. 3649.
45. Thomas J. K., Beck G. — J. Phys. Chem., 1973, vol. 76, 3856.
46. Lipsky S. — In: Chem. Spectroscopy and Photochem. Vacuum-Ultraviolet. Boston, 1974, vol. 8, p. 495.
47. Walter L., Hirayma F., Lipsky S. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1976, vol. 8, p. 237.

48. Walter L., Lipsky S. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1975, vol. 7, p. 175.
49. Dellonte S., Gardini E., Barigeletti F. et al. — Chem. Phys. Lett., 1977, vol. 49, p. 596.
50. Ware W. R., Lyke R. L. — Chem. Phys. Lett., 1974, vol. 24, p. 195.
51. Henry M. S., Helman W. P. — J. Chem. Phys., 1972, vol. 56, p. 5734.
52. Dainton F. S., Kemp T. J., Salmon G. A. et al. — Nature, 1964, vol. 203, N 4949, p. 1050.
53. Bell J. A., Linschitz H. — J. Amer. Chem. Soc., 1963, vol. 85, p. 528.
54. Keen J. P., Kemp T. J., Salmon G. A. — Proc. Roy. Soc. London, 1965, vol. A287, p. 494.
55. Land E. J. — Proc. Roy. Soc. London, 1968, vol. A305, p. 457.
56. Holroyd R. A., Theard L. M., Petterson F. S. — J. Phys. Chem., 1970, vol. 74, p. 1895.
57. Keen J. P., Land E. J., Swallow A. J. — J. Amer. Chem. Soc., 1965, vol. 87, p. 5284.
58. Land E. J., Swallow A. J. — Trans. Farad. Soc., part 5, 1968, vol. 64, p. 1247.
59. Buettner A. V., Dedinas J. — J. Phys. Chem., 1971, vol. 75, p. 187.
60. Porter G., Topp M. R. — Proc. Roy. Soc. London, 1970, vol. A315, p. 163.
61. Shida S., Hatano Y. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1976, vol. 8, p. 171.
62. Багдасарьян Х. С. Двухквантовая фотохимия. М., 1976, с. 128.
63. Chilton J., Giering L., Steel C. — J. Amer. Chem. Soc., 1976, vol. 98, p. 1865.
64. Schuster D. J. — Pure and Appl. Chem., 1975, vol. 41, p. 601.
65. Schuster D. J., Weil T. M. — Mol. Photochem., 1974, vol. 6, p. 69.
66. Ливертовская Т. Я., Романцев М. Ф., Куимова М. Е. и др.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, № 12, с. 2743.
67. Романцев М. Ф., Батюк С. А. — Химия высоких энергий, 1975, т. 9, с. 214.
68. Cardwell R. A., Schwerzel K. E. — J. Amer. Chem. Soc., 1972, vol. 94, p. 1035.
69. Warman J. M., Asmus K.-D., Schuler R. H. — Adv. Chem. Ser., 1968, vol. 82, p. 58.
70. Shinsaka K., Shida S. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, vol. 43, p. 3728.
71. Menger A., Gäumann T. — Helv. Chim. Acta, 1969, vol. 52, p. 2477.
72. Warman J. M., Rzad S. J. — J. Chem. Phys., 1970, vol. 52, p. 485.
73. Warman J. M., Asmus K.-D., Schuler R. H. — J. Phys. Chem., 1969, vol. 73, c. 931.
74. Pitchoozhkin V. I., Yamazaki H., Shida S. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1973, vol. 46, p. 67.
75. Roberts J., Hamill W. H. — J. Phys. Chem., 1963, vol. 67, p. 2446.
76. Пичужкин В. И., Аршакуни А. А., Сараева В. В. — Химия высоких энергий, 1971, т. 5, с. 554.
77. Аршакуни А. А., Пичужкин В. И., Сараева В. В. Деп. ВИНИТИ. М., редкол. журн. «Химия высоких энергий», 1973, № 7346—73, 16 с.
78. Skelly D. N., Hamill W. H. — J. Phys. Chem., 1966, vol. 70, p. 1630.
79. Földiak G., Cserep Gy, György J. et al. — Hung. J. Chem., 1977, Suppl. 2, p. 277.
80. Földiak G., György J., Wojnarovits J. — Radiat. Phys., Chem., 1976, vol. 8, p. 575.
81. Földiak G., György J. — Acta Chim. Acad. Sci., Hung., 1974, vol. 80, p. 385.
82. Lorquet J. C. — Mol. Phys., 1965, vol. 9, p. 101.

83. Пичужкин В. И., Сараева В. В., Бах Н. А. — Химия высоких энергий, 1970, т. 4, с. 317.
84. Пичужкин В. И., Муратбеков М. Б., Сараева В. В. Вестн. Моск. ун-та. Сер. хим., 1970, № 3, с. 309.
85. Holroyd R. A. — J. Amer. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 5381.
86. Муратбеков М. Б., Затонский С. В., Сараева В. В. — Химия высоких энергий, 1971, т. 5, с. 134.
87. Tanno K., Miyazaki T., Shinsaka K., Shida S. — J. Phys. Chem., 1967, vol. 71, p. 4290.
88. Tanno K., Shida S., Miyazaki T. — J. Phys. Chem., 1968, vol. 72, p. 3496.
89. Holroyd A. — J. Phys. Chem., 1967, vol. 71, p. 759.
90. Kroh J., Karolczak S., Piekarska J. Proc. 3-rd Tihany Symp. Radiat. Chem. Budapest, 1972, vol. 1, p. 169.
91. Rzad S. J., Bansal K. M. — J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, p. 2374.
92. Rzad S. J., Infelta P. P., Warman J. M., Schuler R. H. — J. Chem. Phys., 1970, vol. 52, p. 3971.
93. Schmidt W. F., Allen A. O. — J. Phys. Chem., 1970, vol. 74, p. 2345.
94. Capellos C., Allen A. O. — J. Phys. Chem., 1969, vol. 73, p. 3264.
95. Bansal K. M., Rzad S. J. — J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, p. 2381.
96. Пичужкин В. И., Антонова Е. А., Чудаков В. М., Бах Н. А.— Химия высоких энергий, 1978, т. 12, с. 328.
97. Антонова Е. А. Дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. М., 1979.
98. Nafisi-Movaghar J., Hatano Y. — J. Phys. Chem., 1974, vol. 78, p. 1899.
99. Holroyd R. A. — Adv. Chem. Ser., 1968, vol. 82, p. 488.
100. Антонова Е. А., Пичужкин В. И., Бах Н. А. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. хим., 1978, № 19, с. 54.
101. Sagert N. H. — Canad. J. Chem., 1968, vol. 46, p. 95.
102. Kennedy G. A., Hanrahan R. J. — J. Phys. Chem., 1974, vol. 78, p. 366.
103. Антонова Е. А., Пичужкин В. И. — Химия высоких энергий, 1977, т. 11, с. 242.
104. Terenin A., Kilkov V., Kholmogorov V. — Photochem., Photobiol., 1966, vol. 5, p. 543.
105. Derai R., Nectoux P., Danon J. — J. Phys. Chem., 1976, vol. 80, p. 1664.
106. Пичужкин В. И., Антонова Е. А., Червонева Л. А., Сараева В. В. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. хим., 1973, № 2, с. 156.
107. Knight J. A., Sicilio F. — Radiat. Res., 1963, vol. 19, p. 359.

Глава 9

РАДИОЛИЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

9.1. ЗАРЯЖЕННЫЕ ЧАСТИЦЫ И ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В последние десять лет опубликовано большое количество работ, относящихся к первичным процессам при радиолизе циклоалканов, например к образованию и распаду ионных пар. При радиолизе циклопентана в жидкой фазе для общего выхода ионных пар приводится выход $G=4{,}4$ и. п/100 эВ [1, 2]. Для циклогексана в жидкой фазе авторы работ [3, 4] принимали эту величину равной 4,0, а позднее — 4,3 [5, 6]. В настоящее время считают, что величина выхода ионных пар ближе к 5, чем к 4 [7].

Выход свободных ионов $G_{с.и}$ в циклопропане при 183 К не превышает 0,04 [8], $G_{и.п}$ в циклопентане, определенный физическими и химическими методами, равен 0,155 и 0,12 соответственно [2, 9]. Выход свободных ионов, образующихся при радиолизе циклогексана в жидкой фазе (комнатная температура), равен 0,08—0,16 при определении методом акцептора и 0,06—0,156 с. и/100 эВ — методом электропроводности [9]. Электрические измерения в циклогептане и циклооктане при комнатной температуре дают 0,19 и 0,17 с. и/100 эВ соответственно [10]. Для подвижности электронов в циклопентане при комнатной температуре в литературе приводится величина $1{,}1\cdot10^{-4}$ м²/В·с [11, 12], в циклогексане — $0{,}45\cdot10^{-4}$ [13] и $0{,}38\cdot10^{-4}$ м²/В·с [11]. Эти величины выше наблюдаемых для *н*-пентана $7{,}5\cdot10^{-6}$ и $1{,}6\cdot10^{-5}$ [11, 12] и для *н*-гексана $9\cdot10^{-6}$ и $1{,}18\cdot10^{-5}$ м²/В·с [11—14]. Подвижности электронов в циклогептане и циклооктане при комнатной температуре равны $4{,}4\cdot10^{-5}$ и $1{,}7\cdot10^{-5}$ м²/В·с соответственно [10]. Выходы свободных электронов и подвижность электронов в полициклических алканах (бицикло-[2,2,1] гептане и бицикло-[2,2,2] октане) значительно выше, чем в моноциклических алканах, и достигают величин, измеренных для высокоразветвленных, сферических молекул (например, неопентана). Эти большие величины, по-видимому, связаны с высокой степенью сферичности [10].

Так же как для алканов, потенциалы ионизации для цикланов в жидкой фазе ниже, чем в газовой. Освещение циклопентана [15] квантами света, имеющими энергии в широком интервале, позволило определить потенциал ионизации, он равен 8,7 эВ.

Константы скорости реакций носителей положительных зарядов с акцептором, а также их подвижность в циклогексане и его производных выше на порядок, чем при диффузионных ограниче-

ниях [5, 16, 17]. Быстро движущиеся носители заряда трансформируются сравнительно в короткое время в медленно двигающиеся положительные ионы. Бреде и сотр. [18] предполагают существование связи между быстрым движением положительных зарядов и образованием вибрационно- или электронно-возбужденных катион-радикалов, которые имеют время жизни 10^{-11}—10^{-10} с. Авторы работы [18] дают два возможных объяснения для механизма быстрого переноса заряда: 1) резонансный перенос с полной концентрацией энергии на катионе; 2) механизм с частичной потерей энергии на каждой ступени. Так как возбужденные катионы имеют очень короткие времена релаксации, то, по-видимому, предпочтительнее второй механизм.

Роль возбужденных состояний циклоалкановых молекул рассмотрена в ряде работ. Возбужденные состояния, образующиеся во время наносекундного импульса излучения, определены в системах циклогексан—ароматический углеводород. Было сделано заключение, что эти возбужденные состояния могут быть результатом ион-электронной рекомбинации [19]. Импульсный радиолиз циклогексана в присутствии добавок был изучен и в пикосекундном диапазоне времени [20]. Из полученных результатов следует, что синглетное возбужденное состояние молекул циклогексана возникает либо при прямом возбуждении, либо при быстрой ион-электронной рекомбинации. Эти возбужденные состояния имеют константу скорости распада порядка $3{,}6\cdot10^{9}$ c^{-1} или время жизни $2{,}8\cdot10^{-10}$ с. Возбужденные молекулы переносят энергию к молекулам бензола, четыреххлористого углерода, 9,10-дифенилантрацена с константами скорости $K=2{,}2\cdot10^{11}$, $2{,}5\cdot10^{11}$ и $3{,}4\cdot10^{11}$ $M^{-1}\cdot c^{-1}$ соответственно. В других работах также имеются данные по времени жизни возбужденных состояний, возникающих в циклогексане ($3\cdot10^{-10}$ [21], $6{,}8\cdot10^{-10}$ [22], $9\cdot10^{-10}$ с [23]), метилциклогексане ($6{,}5\times10^{-10}$ с [22]), бициклогексиле ($1{,}6\cdot10^{-9}$ [21], $1{,}58\cdot10^{-9}$ с [22]), *цис*-декалине ($2{,}18\cdot10^{-9}$ с [22]), *транс*-декалине ($2{,}82\cdot10^{-9}$ с [23]) и смеси *цис*- и *транс*-декалинов ($2{,}3\cdot10^{-9}$ с [21]).

Таблица 9.1

Время флуоресценции циклических углеводородов

Углеводород	τ, нс
Циклогексан	1,2±0,1
Метилциклогексан	1,2±0,2
Бициклогексил	1,9±0,1
Цис-декалин	2,1±0,1

Использование пикосекундного импульсного радиолиза позволило авторам работы [24] исследовать кинетику нарастания и спада флуоресценции при радиолизе жидких циклоалканов при температуре 18°С одиночными импульсами. Получены спектры флуоресценции в области длин волн, равных и выше 200 нм. В табл. 9.1 приведено время флуоресценции.

В экспериментах с разрешением во времени ~50 пикосекунд найдено, что максимальная интенсивность флуоресценции достигается для циклогексана и метилциклогексана за время ⩽100 пикосекунд, для бициклогексила и *цис*-декалина — за 150—180 пс. Время рекомбинации ион-электронных пар для циклогексана и метилциклогексана оценено в ~5 пс, а для бициклогексила и *цис*-декалина — ~10—15 пс.

В работе [25] изучена кинетика рекомбинации ион-радикалов растворенного вещества. Показано образование синглетновозбужденного состояния бифенила в циклогексановых растворах.

Образование катиона ($\lambda_{макс}=380$ нм) и аниона ($\lambda_{макс}=410$ нм) бифенила происходит за время ~1 нс после импульса излучения. Поглощение аниона и триплетного возбужденного состояния маскируют поглощение катиона, что затрудняет наблюдение процесса рекомбинации. При времени, меньшем 5 нс [26], образование триплетов мало, так как малы потери спиновой корреляции. При временах выше 20 нс отношение скорости образования триплетных состояний к скорости исчезновения соответствующего аниона остается неизменным.

Для определения выхода возбужденных молекул циклоалканов Холройд изучил радиолиз и фотолиз растворов N_2O в циклогексане [27]. Он предположил, что во время радиолиза N_2O акцептирует электроны и возбужденные состояния, в то время как при фотолизе происходит только тушение возбужденных состояний. Определив независимо величину акцептируемых электронов, он рассчитал величину выхода образования синглетных (S_1) состояний циклогексана, равную 1,2 возб. мол/100 эВ.

Позднее Бэк и Томас [20] получили величину $G(S_1)\approx1$ из исследований импульсного радиолиза. Баксендейл и Мауер [28], изучая интенсивность флуоресценции растворов толуола низкой концентрации в циклогексане, нашли, что $G(S)=0{,}3$. Применимость этой техники была подвергнута критике Вальтером и Липским [29], которые определили величину $G(S_1)=1{,}4$—$1{,}7$ при сравнении интенсивности флуоресценции чистых циклогексана и бензола. Недавно Войнарович и сотр. [30] получили $G(S_1)=1{,}4$, сравнивая мономолекулярные образования H_2 при радиолизе и фотолизе ($\lambda=163$ нм, $E=7{,}6$ эВ) циклогексана. Такая же техника была использована для определения выходов образования первого возбужденного синглетного состояния в циклопентане ($G=1{,}8$), циклогептане ($G=1{,}6$), циклооктане ($G=2{,}1$), циклодекане ($G=2{,}2$) [30]. Выходы S_1-состояний в метилциклогексане, *цис*-декалине, бициклогексиле равны 1,9—2,2; 3,4 и 3,5 соответственно, по данным Вальтера и Липского [29]. При радиолизе бициклогексила ~90% S_1-состояний генерируется за счет процесса рекомбинации ионных пар [31].

При действии света в области вакуумного ультрафиолета на циклоалканы наблюдается флуоресценция. Было установлено, что циклопентан, циклогептан, циклооктан и циклодекан отличаются по своему поведению от циклогексана и его производных. Циклогексан флуоресцирует со значительной интенсивностью ($\Phi_f\approx0{,}01$), в то время как циклические углеводороды с C_5 и C_7—C_{10} практически не флуоресцируют ($\Phi_f\leqslant10^{-5}$) [32, 22].

Исследование влияния температуры на время флуоресценции циклических алканов [34] позволило установить, что дезактивация S_1-состояния циклических углеводородов (*транс*-декалин, *цис*-декалин, метилциклогексан, изопропилгексан, *транс*-1,4-диметилциклогексан, *цис*-1,3-диметилциклогексан) осуществляется в результате процессов, не зависящих (константа скорости $K \sim \sim 10^8 - 10^9$ $с^{-1}$) и зависящих от температуры ($K \sim 10^{12}$ $с^{-1}$), с энергией активации ~16 кДж/моль, представляющих собой интеркомбинационную и внутреннюю конверсию. Безызлучательная дезактивация состояния S_1 для метилциклогексана приводит к образованию молекулярного или атомарного водорода с квантовым выходом (для ближнего ультрафиолета) $\Phi \simeq 1$. Отщепление атомов водорода эффективно происходит из триплетного состояния, которое является диссоциативным и локализовано на связи С—Н.

В работе, опубликованной в 1968 г. [35], определен выход сверхвозбужденных молекул для ряда алканов (включая циклопропан) и алкенов, он равен 0,8 мол/100 эВ. В дальнейших фотохимических исследованиях [36] сообщается, что квантовый выход ионизации достигает единицы при энергии квантов выше 16 эВ. Химический распад сверхвозбужденных молекул сильно не отличается от распада обычных возбужденных молекул [36—38].

В работе [15] подробно изучен фотолиз и радиолиз жидкого циклопентана. Использованы кванты света с энергиями ниже и выше потенциала ионизации. Показано, что с повышением энергии квантов более эффективно протекают процессы, приводящие к образованию радикалов цикло-$\dot{C}_5H_9$ и разрыву С—С-связи. В процессе нейтрализации ионов, возникающих при фотоионизации и при радиолизе, энергия возбуждения циклопентильных молекул превосходит 10 эВ.

Первая модель для процессов рекомбинации ион-электронных пар и кинетики акцептирования добавками была предложена Фрименом [39—41]. Им высказано предположение о сольватации электронов в неполярной жидкости, в частности в циклогексане. Хуммель [42] рассмотрел теоретически модель акцептирования зарядов, которая объясняет явление увеличения времени жизни заряженных частиц в циклогексане в присутствии акцепторов электронов. Эмпирическое уравнение для случая не только низких, но и высоких концентраций акцептора получено Варманом, Асмусом и Шулером [43] на примере радиолиза циклогексана. В начальных главах разобраны свойства и реакции заряженных частиц и молекул в возбужденных состояниях. В настоящей главе подробно рассмотрено влияние структуры циклических углеводородов на состав продуктов радиолиза, на примере циклогексана — радиолиз в присутствии акцепторов электронов и радикалов, а также роль возбужденных состояний в процессе радиолиза.

9.2. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ИХ ИЗМЕНЕНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ

В циклогексане наиболее эффективно происходит разрыв С—Н-связи, приводящий к образованию молекулярного водорода, циклогексана и бициклогексила. В табл. 9.2 приведены значения выходов этих продуктов. Среди продуктов, связанных с разрывом С—С-связи, с наибольшим выходом образуется гексен-1, при комнатной температуре его выход равен 0,40 мол/100 эВ. Выходы более легких продуктов представлены в табл. 9.3.

Таблица 9.2

Главные продукты радиолиза циклогексана

Продукт	Выход, *G*, мол/100 эВ			
Водород	5,60 [44]	5,60 [45]	5,55 [46, 47]	5,37 [48]
Циклогексен	3,20 [44]	3,02 [45]	3,27 [46, 47]	2,88 [48]
Бициклогексил	1,76 [44]	1,67 [45]	1,95 [46, 47]	1,24 [48]
Гексен-1	0,40 [44]			

Образование продуктов разрыва С—С-связи авторы работ

Таблица 9.3

Выходы продуктов разрыва С—С-связи в циклогексане

Продукт	*G*, мол/100 эВ
Метан	0,01 [49—52]
Этан	0,007 [49, 50], 0,015 [51, 52]
Этилен	0,104 [49, 50], 0,100 [51, 52]
Ацетилен	0,012 [49, 50], 0,025 [51, 52]
Пропан	0,008 [49, 50], 0,011 [51, 52]
Циклопропан	0,006 [49—52]
Пропилен	0,034 [49, 50], 0,025 [51, 52]
н-Бутан	0,008 [49—52]
Бутен-1	0,005 [49—50], 0,025 [51, 52]
Бутен-2	0,028 [49, 59], 0,025 [51, 52]
н-Гексан	0,08 [51, 52]
Гексен-1	0,36 [51, 52]
Гексадиен-1,3	0,02 [51, 52]
Метилциклопентан	0,20 [51, 52]
Этилциклогексан	0,04 [53]
н-Гексилциклогексан	0,08 [51, 52]
6-Циклогексилгексен-1	0,03 [51, 52]

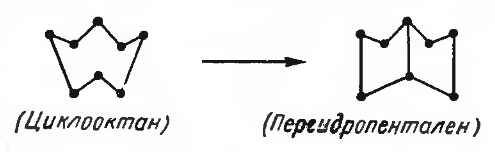
[49, 50] связывают с распадом возбужденных (в значительной мере сверхвозбужденных) молекул циклогексана, при этом либо одновременно разрушаются несколько С—С-связей, либо разрывы быстро следуют друг за другом. Получающиеся радикалы стабилизируются в виде конечных продуктов. Время жизни таких гипотетических радикалов оценивается $<10^{-9}$ с.

В работах [54, 55] рассмотрена возможность разрыва кольца при радиолизе циклогексана. Исследуя влияние O_2, NH_3, N_2O и C_6H_6 на радиолиз циклогексана, авторы указанных работ пришли к выводу, что в конденсированной фазе образование низкомолекулярных ненасыщенных продуктов включает распад сверхвозбужденных электронных состояний циклогексановых молекул с дальнейшим распадом и (или) стабилизацией фрагментов. Сопоставление радиационно-химических данных и данных по продуктам, образующимся за счет реакций атомов отдачи Т, привело к выводу о том, что механизм образования осколочных насыщенных продуктов при радиолизе включает в качестве первичной стадии распад по С—С-связи циклогексановой молекулы при действии на нее горячих атомов водорода, возникающих в системе при облучении [54, 55].

Проведенное систематическое изучение размера цикла от C_5H_{10} до C_8H_{16} [56—58] на их радиационную устойчивость привело к заключению, что выход водорода из циклических алканов возрастает по мере увеличения числа атомов углерода в кольце (от 5,1 для циклопентана до 5,9 для циклооктана). Разрыв кольца в циклопентане приводит к образованию тех же продуктов, что при газофазном крекинге. В табл. 9.4 приведены данные по составу легких продуктов радиолиза циклических углеводородов. В последней графе для сравнения даны значения выходов соответствующих продуктов радиолиза нормального пентана.

При радиолизе жидких C_5—C_{10} циклоалканов количество водорода, образовавшегося мономолекулярно, составляет 20—30% от общего выхода H_2 [57, 59—61]. В случае циклоалканов с восемью и большим числом атомов углерода в кольце существует возможность образования *цис-* и *транс-*циклоалканов. Для циклооктана *транс-*форма имеет более высокую энергию напряжения (на 39 кДж·моль$^{-1}$), чем *цис-*форма, и поэтому не обнаружена при радиолизе. В циклоалканах, содержащих десять и более атомов углерода, различия в напряжении между *цис-* и *транс-*формами ниже (<17 кДж/моль). При радиолизе циклодекана и циклододекана происходит образование *цис-* и *транс-*изомеров [57].

При изучении радиолиза циклооктана было обнаружено мостиковое соединение, а именно пергидропентален (бицикло- [3, 0, 3] октан) [57] с выходом $G=0,72$ мол/100 эВ:



Продукты радиолиза циклических углеводородов [56]

Продукт	Углеводород						
	Циклопентан	Циклогексан	Циклогептан	Циклооктан	Метилциклопентан	Метилциклогексан	*н*-Пентан
Водород	5,1	5,3	5,7	5,9	4,0	4,6	5,1
Метан	0,03	0,01	0,005	0,004	0,15	0,09	0,26
Этан	0,03	0,015	0,006	0,001	0,02	0,01	0,61
Этилен	0,45	0,1	0,055	0,06	0,30	0,07	0,37
Ацетилен	0,05	0,025	0,035	0,02	0,03	0,01	—
Пропан	0,08	0,011	0,008	0,004	0,003	0,01	0,58
Пропилен	0,28	0,025 }	0,035 }	0,01	0,18	0,04	—
Циклопропан	0,12	0,006 }			0,08	0,005	—
Аллен	0,05	0,004	0,002	0,002	—	—	—
Бутан	—	0,008	0,003	0,008	0,02	0,005	0,10
2-Метилпропан	—	—	—	—	0,01	0,003	—
Бутен-1	—	—	—	—	0,06	0,01	—
транс-Бутен-2	— }	0,015 }	0,018 }	0,012	0,04	0,005	—
цис-Бутен-2	— }				—	—	—
2-Метилпропен	—	—	—	—	0,05	0,003	—
Бутадиен-1,3	—	0,004	0,015	0,003	0,01	—	—
Пентан, пентены	0,88	—	0,02	0,013	—	—	—
Гексан, гексены	—	0,30	—	0,02	—	—	—
Гептан, гептены	—	—	0,30	0,003	—	—	—
Октан, октены	—	—	—	0,26	—	—	—

Образование этого соединения показывает, что дегидрирование молекулы циклооктана может происходить при потере двух атомов водорода от двух противоположных углеродных атомов в кольце вместо двух соседних. Так как выход пергидропенталена понижается в присутствии акцепторов радикалов не более чем на 20%, то авторы работы [57] полагают, что у пергидропенталена и циклооктена различные предшественники. Выход циклооктена значительно понижается в присутствии акцепторов радикалов. Образование пергидропенталена происходит либо за счет одновременного разрыва двух С—Н-связей, либо при быстрой последовательности ($<10^{-7}$ с). Такое же явление наблюдается при радиолизе циклодекана [58].

В метилциклопентане и метилциклогексане [62] выход CH_4 значительно выше, чем в других циклических соединениях, что указывает на легкость отрыва группы CH_3 в метилциклоалканах. Вероятность раскрытия цикла в циклопентане и метилциклопентане значительно выше, чем в других изученных циклоалканах. Выход метана из циклических углеводородов без боковой цепи значительно меньше, чем из линейных алканов. Значения выходов продуктов разрыва цепи в циклоалканах и линейных углеводородах практически одинаковы в случае C_6, C_7 и C_8 углеводородов. Выходы продуктов из циклопентана в 3 раза выше, чем из *н*-пентана. Войнарович и Фёльдияк [56] связывают радиацион-

ную устойчивость циклических соединений с напряженностью циклов. Энергия «напряжения» (т. е. избыток энергии, возникающий при образовании циклической структуры) равна 25; 2,1; 25 и 29 кДж/моль для пяти-, шести-, семи- и восьмичленных циклов соответственно. В процессе раскрытия кольца это приводит к тому, что для распада напряженных циклов требуется меньшее количество энергии. Аналогичное явление происходит и при радиолизе циклических углеводородов в газовой фазе [63]. Особенно неустойчивы очень напряженные циклы C_3 и C_4 [63]. При радиолизе циклогептана и циклооктана наблюдается изомеризация, приводящая к образованию метилциклогексана и этилциклогексана.

Исследование влияния заместителей при радиолизе алкилциклогексанов было проведено на метилциклогексане, этилциклогексане, *цис-* и *транс*-1,3,5-триметилциклогексане, 1,2,4,5-тетраметилциклогексане (смесь изомеров) и изопропилциклогексане [62] (табл. 9,5).

Таблица 9.5

Радиационно-химические выходы водорода и легких углеводородов, образующихся при радиолизе алкилциклогексанов [62]

Продукты	CH_3	CH_3, H_3C—, —CH_3	H_3C, CH_3, H_3C, CH_3	C_2H_5	CH_3, CH_3, CH
H_2	4,6	4,4÷4,5	3,6	4,5	3,2
CH_4	0,096	0,136	0,148	0,026	0,045
C_2H_6	0,004	0,004	0,004	0,118	0,001
C_2H_4	0,083	0,008	0,008	0,098	0,017
C_2H_2	0,003	0,12	0,007	0,003	0,001
C_3H_8	0,005	0,003	0,002	0,005	0,505
Цикло-C_3H_6	0,002	следы	следы	0,001	—
C_3H_6	0,059	0,123	0,096	0,009	0,505
C_4H_{10}	0,007	0,005	—	0,005	—
C_4H_8-1	0,006	0,006	—	следы	—
C_4H_6-2	0,036	0,011	0,047	0,022	0,011

Установлено, что образование метана из алкилзамещенных циклогексанов связано главным образом с отрывом группы CH_3 и последующей реакцией радикала $\dot{C}H_3$ с молекулой углеводорода. Выход расщепления С—С-связей пропорционален плотности разветвлений у разрываемой связи. В разветвленных метилциклогексанах выход H_2 с увеличением числа метильных групп падает от 4,6 для метилциклогексана до 3,6 мол/100 эВ для 1,2,4,5-тетраметилциклогексана, при этом выход CH_4 возрастает. Понижение выхода водорода связано с тем, что в алкилзамещенных циклогексанах понижается количество вторичных атомов водорода, более реакционноспособных, чем первичных. Энергия диссоциации первичной С—Н-связи на ~8,4 кДж/моль больше, чем вторичной. Образование продуктов разрыва циклогексанового кольца для алкилциклогексанов объясняют так же, как для циклогексана, при этом боковые алкильные группы (C_2H_5, C_3H_7, но не CH_3) предохраняют от разрыва кольцо на два и более осколков.

Авторы работы [64] исследовали влияние молекулярной структуры на радиолиз изомеров диметилциклогексана и установили, что выходы водорода и метана возрастают от 2,9 до 3,9 в ряду *транс*-1,2- < *цис*-1,2- < *транс*-1,4- < *цис*-1,3- < *цис*-1,4- < *транс*-1,3-диметилциклогексана, а выходы продуктов с раскрытием цикла и продуктов фрагментации падают.

Легче всего разрыв С—С-связи происходит в разветвленных циклоалканах вблизи четвертичного атома углерода [36, 65, 66], т. е. так же как в разветвленных алканах. В алкилциклоалкановых ионах положительный заряд концентрируется главным образом у разветвления [67]. Более низкая энергия диссоциации в разветвленных циклоалканах делает более вероятным разрыв С—С-связи по сравнению с незамещенными циклоалканами, при этом одновременно происходит уменьшение выхода водорода [66].

9.3. РАДИОЛИЗ ЦИКЛОГЕКСАНА

В работе [68] систематизированы данные Макарова и Полака по радиолизу циклогексана, особое внимание уделено образованию продуктов за счет разрыва С—С-связей. Рассмотрены результаты исследования влияния акцепторов электронов, протонов и радикалов. В табл. 9.6 приведены данные по влиянию CO_2, NH_3 и O_2 на выход легких продуктов радиолиза.

Рассмотрение влияния акцепторов заряженных частиц и радикалов, а также добавок (бензола), указывающих на возможность передачи заряда, позволило авторам [68] сделать заключение о путях образования продуктов разрыва С—С-связи в кольце. Авторы считают, что молекулы в возбужденном состоянии разрушаются с расщеплением одной С—С-связи (гексаны), двух С—С связей (C_3H_8, C_4H_8 и др.) или трех С—С-связей. Это следует из значения выхода C_2H_4, превышающего выход углеводородов C_4.

$$C_6H_{12}^{**} \rightarrow (CH_2)_6^{\ddot{}\neq} \text{ (гексаметиленовый бирадикал).} \qquad (9.1)$$

Символ ** показывает высокое состояние возбуждения; ≠ — возбуждение внутренних степеней свободы, которое составляет несколько электронвольт и соответствует разности между потенциалом возбуждения и энергией разрыва связи С—С.

Таблица 9.6

Радиационно-химический выход продуктов, образующихся в результате разрыва С—С-связи циклогексанового кольца при радиолизе циклогексана в жидкой фазе в присутствии акцепторов (20° С)

Продукт	Без добавки	CO_2 или N_2O ($1{,}7\cdot10^{-1}$ М)	NH_3 ($4{,}2\cdot10^{-1}$ М)	O_2 (10^{-2} М)
C_2H_4	0,119±0,007	0,125±0,006	0,085±0,009	0,130±0,003
C_2H_2	0,0143±0,0007	0,0139±0,0003	0,000	0,0155±0,0006
Цикло-C_3H_6	0,0045±0,0003	0,0050±0,0003	0,0044±0,0003	0,0042±0,0004
C_3H_6	0,036±0,002	0,034±0,003	0,0326±0,0035	0,038±0,003
C_4H_8-1	0,0040±0,0003	0,0040±0,0002	0,0035±0,0004	0,0035±0,0003
C_4H_8-2 } C_4H_8 }	0,040±0,003	0,038±0,002	0,030±0,003	0,031±0,004
C_6H_{12}-1	0,37±0,02	0,226±0,015	0,238±0,015	0,256±0,011
CH_4	0,0100±0,0004	0,0103±0,0006	0,0100±0,0005	0,009±0,002
C_2H_6	0,0057±0,0004	0,0056±0,0005	0,0059±0,0005	0,0022±0,0004
C_3H_8	0,0043±0,0002	0,0049±0,0004	0,0041±0,0003	0,0018±0,0002
C_4H_{10}	0,0109±0,0002	0,0114±0,0007	0,0100±0,0009	0,0050±0,0003
н-C_6H_{14}	0,071±0,004	0,071±0,003	0,070±0,003	0,029±0,005

$$(CH_2)_6^{\cdot\cdot\neq} \to \textit{цикло}\text{-}C_6H_{12} \text{ дезактивация,} \quad (9.2)$$

$$\to \textit{н}\text{-}C_6H_{12}\text{-1 внутримолекулярная перегруппировка, дающая гексен-1,} \quad (9.3)$$

$$\to (CH_2)_4^{\cdot\cdot} + C_2H_4, \quad (9.4)$$

$$\to 2\,(CH_2)_3^{\cdot\cdot} \to \text{пропен или циклопропан,} \quad (9.5)$$

$$\to CH_2^{\cdot\cdot} + (CH_2)_5^{\cdot\cdot}\,. \quad (9.6)$$

Образующиеся бирадикалы могут обладать избытком внутренней энергии. Триметиленовые бирадикалы стабилизируются в форме пропилена или циклопропана, так как фрагментация триметиленового бирадикала — эндотермический процесс ($\approx$ 1—2 эВ). Бирадикалы $(CH_2)_5^{\cdot\cdot}$ и $(CH_2)_4^{\cdot\cdot}$ могут стабилизироваться, как пентен или бутен, или разрушаться на фрагменты, так как реакции экзотермичны:

$$(CH_2)_4^{\cdot\cdot} \to C_4H_8\text{-1 или } C_4H_8\text{-2,} \quad (9.7)$$

$$(CH_2)_4^{\cdot\cdot} \to 2C_2H_4. \quad (9.8)$$

Реакция (9.8) преобладает в жидкой фазе.

Макаров и Полак [68] считают, что реакции (9.4)—(9.6) протекают за счет распада молекул $C_6H_{12}^{**}$, энергия возбуждения в которых превосходит ионизационный потенциал циклогексана. Согласно данным работы [69], в случае *н*-гептана, например, около половины энергии, передаваемой молекулам 70 эВ электронами, приводит не к автоионизации, а к возбуждению нейтральных молекул, при этом ~70% этой энергии создает сверхвозбужденные состояния.

Распад возбужденных положительных ионов, сопровождаемый реакцией нейтрализации, также приводит к образованию олефинов.

$$C_6H_{12}^{+*} \to C_4H_8^{\cdot+} + C_2H_4, \quad (9.9)$$

$$C_6H_{12}^{+*} \to C_3H_6^{\cdot+} + C_3H_6. \quad (9.10)$$

Образование насыщенных легких углеводородов авторы работы [68] связывают с реакцией разрыва С—С-связи за счет горячих атомов водорода:

$$H' + C_6H_{12} \to C_6H_{13}^{\neq}, \quad (9.11)$$

где H' — горячий атом водорода; символ $\neq$ — внутреннее возбуждение. Согласно работе [70], энергия реакции (9.11) составляет $\approx$4,5 эВ.

Реакция (9.11) сопровождается следующими реакциями:

$$C_6H_{13}^{\neq} \to \dot{C}_6H_{13} \text{ дезактивация,} \quad (9.12)$$

$$C_6H_{13}^{\neq} \xrightarrow{+C_6H_{12}} C_6H_{14} + \dot{C}_6H_{11}, \quad (9.13)$$

$$C_6H_{13}^{\neq} \to \dot{C}H_3 + C_5H_{10},\ \dot{C}_2H_5 + C_4H_8 \text{ и т. д.} \quad (9.14)$$

Полученные радикалы, так же как $\dot{C}_6H_{13}$, реагируют с окружающими молекулами, приводя к насыщенным легким углеводородам. Так как энергия активации образования насыщенных легких углеводородов не превосходит 4,2—8,4 кДж/моль, предполагается, что радикалы, возникающие в результате реакций (9.12—9.14), будут обладать некоторой избыточной энергией. (Взаимодействие термических радикалов с молекулами требует энергии активации E_a~40 кДж/моль.) Горячие атомы водорода в алкановых системах возникают за счет рекомбинации ион-электронных пар или при распаде первичных возбужденных молекул:

$$C_6H_{12}^{**} \to \dot{C}_6H_{11} + H'. \quad (9.15)$$

При радиолизе жидкого циклогексана общий выход реакции (9.15) составляет $\simeq$1,5—2, а общий выход атомов водорода — $G\simeq$3—4 [71], в то время как общий выход реакции (9.11) не превосходит 0,1 при 25°C. Таким образом, менее 5% образующихся горячих атомов обладают энергией >4,5 эВ. Общий выход олефинов, возникающих с участием горячих атомов, не превосходит 0,3, т. е. ~10% от числа образующихся при распаде возбужденных циклогексановых молекул и ионов.

Таблица 9.7

Влияние CO_2 на выходы продуктов радиолиза циклогексана

Продукт	Выход, *G*, мол/100 эВ		
	без добавки	добавка CO_2	$-\Delta G$
H_2	5,6	2,7±0,2	2,9
C_6H_{10}	3,2	1,45±0,15	1,75
$C_{12}H_{22}$	2,0	1,15±0,15	0,85

Образование продуктов разрыва С—Н-связи происходит с участием заряженных частиц и за счет распада возбужденных молекул. В табл. 9.7 представлены данные по влиянию CO_2 (0,8 М) на выходы водорода, циклогексена и бициклогексила.

Для объяснения влияния CO_2 авторы работы [68] рассматривают пути образования водорода, циклогексена и бициклогексила с участием заряженных частиц и возбужденных (главным образом сверхвозбужденных) молекул.

9.4. РАДИОЛИЗ ЦИКЛОГЕКСАНА В ПРИСУТСТВИИ АКЦЕПТОРОВ ЭЛЕКТРОНОВ

Циклогексан во многих исследованиях использовали как модельное вещество. Как уже ранее упоминалось, на примере радиолиза циклогексана была установлена роль заряженных частиц при радиолизе углеводородов. В настоящей главе будут рассмотрены результаты исследований радиолиза циклогексана в присутствии галоидалкилов и галоидфенилов, закиси азота и карборанов, при этом внимание будет обращено на образование главных продуктов радиолиза. В табл. 9.8 приведены данные, показывающие пути образования водорода при радиолизе циклогексана по данным работы [4].

Таблица 9.8

Источники образования водорода при радиолизе жидкого циклогексана (γ-излучение ^{60}Co) [4]

Тип реакции	Молекулярный*	Атомный	Общий
	G, атом/100 эВ или мол/100 эВ		
Ионный	3,01	0,89	3,90
Неионный	1,20	0,57	1,77
Общий	4,21	1,46	5,67

* Включает H_2, получающийся за счет отрыва атома водорода горячим атомом Н из молекул растворителя.

Авторы работ [72—74] исследовали радиолиз циклогексана в присутствии фенил- и этилгалоидов и обнаружили уменьшение выхода водорода, димеров и циклогексена. Как видно из табл. 9.9, фенилгалоиды проявляют более сильное ингибирующее действие, чем соответствующие этилгалоиды. Это можно объяснить как наличием процесса передачи заряда от положительных ионов циклогексана к фенилгалоидам, так и захватом фенилгалоидами тепловых электронов.

В связи с тем что потенциал ионизации добавки ниже потенциала ионизации растворителя и фенилгалоиды обладают достаточно высоким сродством к электрону, возможны как передача заряда от положительного иона исходного вещества к добавке, так и захват электронов. В табл. 9.10 приведены некоторые свойства галоидных соединений.

Этилхлорид и этилбромид, вероятно, не участвуют в процессе передачи заряда, так как их потенциалы ионизации больше или близки к потенциалу ионизации циклогексана ($IP_1 = 10{,}3 \pm 0{,}2$ эВ); однако вследствие высокого сродства к электрону эти вещества способны захватывать электроны. Между уменьшением выхода водорода и выходом бензола, образующегося при радиолизе растворов фенилгалоидов, наблюдается хорошая сходимость, т. е. добавка полностью ответственна за снижение выхода водорода.

Таблица 9.9

Выход продуктов радиолиза циклогексана (мол/100 эВ) в присутствии галоидсодержащих добавок

Соединение	Концентрация, 10^{-2} М	$-\Delta G(H_2)$	$-\Delta G(C_{12}H_{22})$	$-\Delta G(C_6H_{10})$	$G(C_6H_6)$
C_2H_5J	1,05	1,90	1,06	0,24	—
	5,7	2,68	1,25	1,03	—
	47,0	3,75	1,40	1,98	—
C_6H_5J	1,17	1,71	0,80	0,21	1,5
	6,4	2,85	1,02	0,42	2,5
	54,0	4,18	1,3	0,42	2,4
C_2H_5Br	1,0	0,83	1,12	2,15	—
	5,0	1,27	1,23	2,15	—
C_6H_5Br	1,2	1,37	0,91	—	—
	7,5	2,15	1,18	2,15	2,4
	52,0	3,62	1,37	2,15	4,9
C_2H_5Cl	1,24	0,60	$>0{,}72$	—	—
	6,0	1,36	$>0{,}73$	—	—
	50,0	1,00	$>0{,}84$	0,24	—
C_6H_5Cl	1,14	2,21	$>1{,}22$	—	1,3
	5,0	2,36	$>1{,}22$	0,62	2,10
	7,0	0,0	0,47	0,10	—
$C_6H_{11}Cl$	1,17	0,80	$>0{,}29$	0,34	—
	51,0	1,63	$>0{,}29$	0,42	—

На выход димерных продуктов влияет природа добавки: фенил- и этилхлориды увеличивают выход, а бромиды и иодиды уменьшают его. Образование циклогексена ингибируется меньше, чем образование водорода и димеров, т. е. за появление непредельных соединений в значительной мере ответственны реакции, протекание которых не зависит от наличия акцепторов электронов, например реакции распада возбужденных молекул.

Таблица 9.10

Свойства некоторых алкил- и фенилгалоидов

Соединение	IP_1, эВ (газовая фаза)	Q_s, эВ	Энергия разрыва связи R—X, кДж/моль
C_6H_5Cl	9,07	3,79	369
C_6H_5Br	8,98	3,57	298
C_6H_5I	8,73	3,30	256
C_2H_5Cl	10,97	3,79	335
C_6H_5Br	10,29	3,57	272
C_2H_5I	9,33	3,30	214

При радиолизе фенил- и этилхлоридов образующийся атом хлора может отрывать атом водорода от молекулы углеводорода, что приводит в дальнейшем к дополнительному образова-

нию димеров и циклогексена. Атомы Br и I не вступают в такие реакции, так как эти реакции сильно эндотермичны, в этом случае наблюдается присоединение атомов к радикалам $\dot{C}_6H_{11}$.

Если в системе находятся две добавки одного типа, они будут конкурировать между собой за захват электрона. Так, при радиолизе циклогексана в присутствии $^{14}CH_3Cl$ и CH_3Br обнаружено снижение выхода $^{14}CH_4$, т. е. метилбромид защищает метилхлорид от распада.

Другие известные акцепторы электронов, например SF_6 и N_2O, также защищают галоидсодержащую добавку от распада [75]. Константы скорости взаимодействия галоидных соединений с электроном достаточно высоки и составляют $2\cdot10^{12}$—10^{13} $M^{-1}\cdot c^{-1}$. Они значительно выше констант скорости диффузионно-контролируемых химических процессов и отражают высокую подвижность электронов в циклогексане. Сопоставление вышеприведенных данных показывает, что наиболее активными акцепторами среди галоидных соединений являются бром- и иодсодержащие.

Добавка N_2O к циклогексану уменьшает выход водорода и увеличивает выход циклогексена и бициклогексила [76]. Распад N_2O, также защищают галоидсодержащую добавку от распада $C_6H_{11}OH$. Количество образующейся воды примерно в 15 раз больше, чем количество циклогексанола [77—80]. Отношение образования N_2 к понижению выхода водорода из циклогексана около 1,6 и не зависит от концентрации N_2O в интервале 10^{-3}—10^{-1} М. Схема реакций радиолиза циклогексана в присутствии закиси азота подобна схеме, рассмотренной ранее для радиолиза *н*-гептана в присутствии N_2O. Следует только заметить, что для циклогексана вклад реакции передачи возбуждения от возбужденных молекул выше, чем для *н*-гептана [81—89]. Верхний предел $G(N_2)$ от концентрации N_2O, растворенной в циклогексане, найденный Фрименом и сотр. [90], равен 5,2±0,3 мол/100 эВ при учете образования N_2 в результате прямого действия. При расчете принимали, что захват одного электрона приводит к образованию одной молекулы N_2.

При исследовании радиолиза растворов *о*-карборана и некоторых его производных в циклогексане обнаружено уменьшение выхода водорода, циклогексена и бициклогексила [91]. Аллил- и винилкарбораны проявляют более высокую активность, чем *о*-карбораны. При радиолизе растворов алкенил-*о*-карборанов обнаружены продукты присоединения циклогексильного радикала к карборанам, а также продукты, образовавшиеся при димеризации и полимеризации карборановых молекул.

9.5. РАДИОЛИЗ ЦИКЛОГЕКСАНА В ПРИСУТСТВИИ СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Серосодержащие соединения известны как радиопротекторы биологических систем. Вместе с тем эти соединения оказывают защитное действие на углеводородные жидкости. При облучении циклогексана в присутствии пропантиола в качестве основного продукта превращения добавки в результате рекомбинации тиильных радикалов образуется ди-*н*-пропилдисульфид [92]:

$$цикло\text{-}\dot{C}_6H_{11}+C_3H_7SH\rightarrow цикло\text{-}C_6H_{12}+C_3H_7\dot{S},$$

$$2C_3H_7\dot{S}\rightarrow C_3H_7\text{—}S\text{—}S\text{—}C_3H_7.$$

В процессе радиолиза тиоспирты расходуются со скоростью, зависящей как от химического строения молекул добавки, так и от условий облучения. При увеличении концентрации тиоспирта в растворе скорость превращения значительно возрастает. Вместе с тем с повышением дозы облучения распад добавок замедляется. Дисульфиды, продукты превращения тиоспиртов, также обладают защитными свойствами по отношению к другим соединениям. Присутствие ди-*н*-пропилдисульфида при радиолизе циклогексана приводит к снижению выхода водорода и углеводородных продуктов [93]. С увеличением концентрации добавки радиационно-химический выход продуктов радиолиза циклогексана стремится к предельному значению. Предельное значение выхода водорода, достигаемое при концентрации дисульфида 0,2 М, равно 2,1 мол/100 эВ. В аналогичных условиях метилиодид снижает выход водорода до 2,9 мол/100 эВ, а другие акцепторы электронов, такие, как SF_6 и метилбромид, оказываются не более эффективными, чем ди-*н*-пропилдисульфид.

При совместном присутствии ди-*н*-пропилдисульфида и N_2O выход азота понижается с 4 до 2 мол/100 эВ. Поскольку образование азота происходит при взаимодействии N_2O с электроном, можно полагать, что механизм действия дисульфида связан с взаимодействием с заряженными частицами. Наряду с этим дисульфид может захватывать термализованные атомы водорода. По данным работы [4], отношение констант скорости реакции $K_{Ак+H}/K_{RH+H}=3{,}3\cdot10^2$, что сопоставимо, например, с аналогичным отношением для этилена, равным $2{,}1\cdot10^2$. В присутствии ди-*н*-пропилдисульфида также снижается выход циклогексена и бициклогексила. Это может быть обусловлено захватом алкильных радикалов молекулой дисульфида, в результате чего образуется циклогексилпропилсульфид:

$$цикло\text{-}\dot{C}_6H_{11}+C_3H_7SSC_3H_7\rightarrow цикло\text{-}C_6H_{11}SC_3H_7+C_3H_7\dot{S}.$$

Однако выход этого продукта не превышал 1 мол/100 эВ, тогда как с учетом понижения выхода углеводородных продуктов следовало бы ожидать, что он будет равен примерно 4 мол/100 эВ.

Расхождение, по-видимому, вызвано протеканием таких реакций, как например:

$$цикло\text{-}\dot{C}_6H_{11}+C_3H_7SSC_3H_7 \rightarrow цикло\text{-}C_6H_{12}+C_3H_7SS\dot{C}HCH_2CH_3,$$

$$2C_3H_7SS\dot{C}HCH_2CH_3 \rightarrow C_3H_7SSC_3H_7+C_3H_7SSCH=CHCH_3,$$

$$2C_3H_7SS-\dot{C}H-\dot{C}H_2CH_3 \rightarrow (C_3H_7SSCHCH_2CH_3)_2.$$

Продуктом реакции ди-*н*-пропилдисульфида с атомом Н является *н*-пропантиол, выход которого возрастает с повышением концентрации дисульфида в растворе. Не исключено, что образующийся тиоспирт в дальнейшем может участвовать в реакциях с алкильными радикалами.

9.6. ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ЦИКЛОГЕКСАНА

Роль возбужденных состояний молекул при радиолизе циклических углеводородов частично рассматривалась ранее. Сейчас рассмотрим возможность определения выхода возбужденных синглетных состояний при радиолизе циклогексана [94]. Как уже рассматривалось ранее, при радиолизе, в отличие от фотолиза, циклогексен и водород образуются не только в результате диссоциации возбужденных синглетных молекул, но и в результате протекания ионных и радикальных реакций:

$$C_6H_{12} \rightsquigarrow C_6H_{12}^S,$$

$$C_6H_{12} \rightsquigarrow [C_6H_{12}^{\cdot+}+\bar{e}] \rightarrow \begin{cases} C_6H_{12}^S, \\ C_6H_{12}^T, \end{cases} \quad (9.16)$$

$$C_6H_{12}^S \rightarrow C_6H_{10}+H_2, \quad (9.17)$$

$$C_6H_{12}^T \rightarrow \dot{C}_6H_{11}+H, \quad (9.18)$$

$$C_6H_{12}^{\cdot+} \rightarrow C_6H_{11}^+ + H, \quad (9.19)$$

$$C_6H_{11}^+ + \bar{e} \rightarrow C_6H_{10}+H, \quad (9.20)$$

$$H+C_6H_{12} \rightarrow H_2+\dot{C}_6H_{11}, \quad (9.21)$$

$$2\dot{C}_6H_{11} \rightarrow C_6H_{10}+C_6H_{12}, \quad (9.22)$$

$$2\dot{C}_6H_{11} \rightarrow C_{12}H_{24}, \quad (9.23)$$

где $C_6H_{12}^S$, $C_6H_{12}^T$ — синглетно- и триплетновозбужденные молекулы циклогексана. При радиолизе циклогексана в присутствии O_2 образование циклогексена происходит в результате реакций (9.17) и (9.20) и радиационно-химический выход циклогексена записывается в виде

$$G^{O_2}(C_6H_{10}) = G_S\Phi^{O_2}(C_6H_{10}) + G(C_6H_{11}^+),$$

где $G(C_6H_{11}^+)$ — выход осколочного иона $C_6H_{11}^+$, равный 0,7 [95];

G_S — выход синглетновозбужденных молекул циклогексана,

$\Phi^{O_2}(C_6H_{10})$ — квантовый выход циклогексена в присутствии O_2. При концентрации кислорода, равной $1{,}2\cdot10^{-2}$ *М*, радиационно-химический выход циклогексена составляет 0,68, а $G_S = 1{,}75$ мол/100 эВ. Введение акцептора электронов приводит к снижению выходов циклогексена и бициклогексила в результате замены катион-электронных реакций нейтрализации (9.16) и (9.20) катион-анионными (9.25) и (9.26).

$$SF_6+\bar{e} \rightarrow SF_6^{\cdot-}, \quad (9.24)$$

$$SF_6^{\cdot-}+C_6H_{12}^{\cdot+} \rightarrow C_6H_{12}+SF_6, \quad (9.25)$$

$$SF_6^{\cdot-}+C_6H_{11}^+ \rightarrow \dot{C}_6H_{11}+SF_6, \quad (9.26)$$

что исключает реакции (9.16) и (9.20).

Таким образом, в присутствии SF_6 и O_2 циклогексен возникает только по молекулярному механизму в результате диссоциации $C_6H_{12}{}^S$, и выход его можно записать следующим образом:

$$G^{SF_6+O_2}(C_6H_{10}) = [G_S^0+(1+\beta[SF_6])^{-1}G_{и.п}P_S]\,\Phi^{SF_6+O_2}(C_6H_{10}),$$

где $G^0{}_S$ — выход возбужденных синглетных состояний, образующихся по неионному пути; β — параметр, характеризующий эффективность взаимодействия SF_6 с электроном, равный 33 M^{-1}; P_S — вероятность образования синглетновозбужденных молекул при нейтрализации ион-электронных пар; $\Phi^{SF_6+O_2}(C_6H_{10})$ — квантовый выход циклогексена при радиолизе циклогексана в присутствии SF_6 и O_2. При $[SF_6]\rightarrow\infty$ отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен 0,4. Учитывая реакции диспропорционирования радикалов $\dot{C}_6H_{11}$ в шпорах, имеем $G_S^0\Phi^{SF_6+O_2}(C_6H_{10}) = 0{,}29$. Так как квантовый выход циклогексена в присутствии SF_6 и O_2 равен 0,25, то $G^0{}_S$ составляет 1,2 мол/100 эВ.

9.7. РАДИОЛИЗ КАРКАСНОГО УГЛЕВОДОРОДА АДАМАНТАНА

Интересным объектом среди циклических соединений представляется адамантан, относящийся к группе каркасных соединений алмазной структуры. Адамантан (трицикло-[3,3,1,1] декан) относится к группе полиэдрических алициклов. Молекула адамантана обладает высокой симметрией. Она представляет собой три жестко связанных циклогексановых кольца, закрепленных в форме кресла и лишенных углового напряжения. Все связи С—С в молекуле равнозначны и имеют длину 15,4 нм, а все углы С—С—С равны 109,5°.

Исследование проводили в широком интервале температур — от —196 до 240°С, в котором сохранялось одно агрегатное состояние адамантана (твердое). В качестве легких продуктов радиолиза был обнаружен водород, при температурах выше 160°С — в небольших количествах легкие углеводороды [96, 97]. Выход водорода растет с ростом температуры вплоть до 125°С, при дальнейшем повышении температуры выход водорода падает, но начиная с температуры 160°С появляется метан, выход которого растет с повышением температуры.

Среди продуктов радиолиза также обнаружены ди- и тетраадамантилы [96]. В интервале температур от —196 до 240°С наблюдается изменение эффективных энергий активации образова-

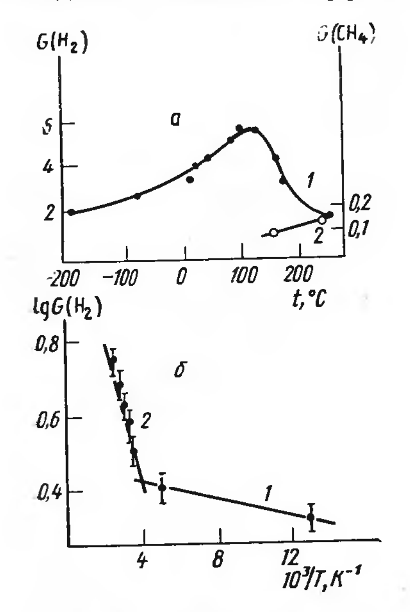


Рис. 9.1. Зависимость радиационных выходов водорода (*1*) и метана (*2*) от температуры при радиолизе адамантана

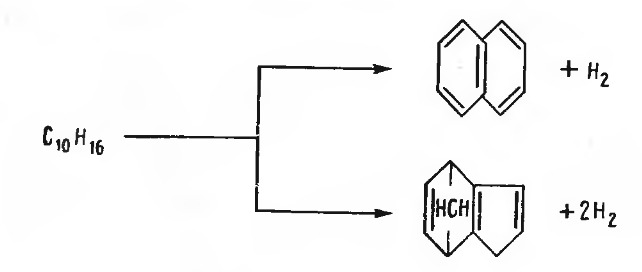
Таблица 9.11

Зависимость радиационно-химических выходов водорода при радиолизе адамантана и циклогексана

Температура, *t*, °С	$G(H_2)$		Примечание
	адамантан [98]	циклогексан [99]	
—196	2,1±0,2	4,03	метастабильное состояние
		4,53	стабильное состояние циклогексана
—95	2,3±0,2	4,40	
—78	2,6±0,3	4,73	

ния водорода, хотя адамантан во всем интервале температур остается твердым [97]. Фазовый переход при —65° С, приводящий к изменению кристаллической решетки, проявляется в изменении выходов H_2. Рис. 9.1 показывает, что в области низких температур образование водорода не требует энергии активации, при более высоких температурах образование H_2 характеризуется энергией активации $E_a=3{,}8\pm1{,}9$ кДж/моль. Образование водорода из адамантана, вероятно, происходит лишь радикальным путем, так как образование «адамантена» запрещено правилом Бредта. Выходы водорода при —196°С для циклогексана и адамантана равны 4,03 [98] и 2,1 [97] соответственно, что указывает на существование второго более легкого пути образования H_2 при радиолизе циклогексана (табл. 9.11).

Радиолиз при высоких температурах (200°С) приводит к образованию продуктов C_1—C_4, бифенила, нафталина и бициклопентадиенила [96]. Нафталин и бициклопентадиенил образуются за счет дегидрирования и изомеризации:



При температурах выше 250°С (газовая фаза) происходит радиационно-термический крекинг. Выход газообразных продуктов при 500°С достигает ~300 мол/100 эВ. Среди газообразных продуктов обнаружены водород, метан, этан, пропан, изо- и нормальный бутаны, бутен-1.

В адамантане, облученном при комнатной температуре, обнаружены тяжелые продукты: диадамантил и тетраадамантил [97]. Дифрактограмма свидетельствует, что более высокомолекулярный остаток аморфен. По аналогии с данными для циклогексана [59] можно считать, что полимер имеет линейную структуру.

ЛИТЕРАТУРА

1. Freeman G. R., Stover E. D. — Canad. J. Chem., 1967, vol. 46, p. 3228.
2. Keszei G., Wojnárovits L., Földiák G. — Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1977, vol. 92, p. 329.
3. Warman J. M., Asmus K. D., Schuler R. H. — J. Phys. Chem., 1969, vol. 73, p. 931.
4. Asmus K. D., Warman J. M., Schuler R. H. — J. Phys. Chem., 1970, vol. 74, p. 246.
5. Klein G. M., Schuler R. H. — J. Phys. Chem., 1973, vol. 77, p. 979.
6. Infelta P. P., Schuler R. H. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1973, vol. 5, p. 41.
7. Rzad S. J., Klein G. W., Infelta P. P. — Chem. Phys. Lett., 1974, vol. 24, p. 33.
8. Robinson M. G., Fouchi R. G., Freeman G. R. — Canad. J. Chem., 1971, vol. 49, p. 3657.
9. Hummel A., Schmidt W. F. — Radiat. Res. Rev., 1974, vol. 5, p. 199.
10. Schinsaka K., Dodelet J. P., Freeman G. R. — Canad. J. Chem., 1975, vol. 53, p. 2714.
11. Schmidt W. F., Allen A. O. — J. Chem. Phys., 1970, vol. 52, p. 4788.
12. Huang S. S., Freeman G. R. — Canad. J. Chem., 1978, vol. 56, p. 2388.
13. Dodelet J. P., Freeman G. R. — Canad. J. Chem., 1972, vol. 50, p. 2667.
14. Minday R. M., Schmidt L. D., Davis H. T. — J. Chem. Phys., 1969, vol. 50, p. 1473.

15. Mantgomeri L., Roberts J. — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 4750.
16. Zador E., Warman J. M., Hummel A. — J. Chem. Phys., 1975, vol. 62, p. 3897.
17. Brede O., Helmstreit W., Mehnert R. — Chem. Phys. Lett., 1974, vol. 28, p. 43.
18. Brede O., Böss J., Naumann W., Mehnert R. — Radiochem., Radioanal. Lett., 1978, vol. 35, p. 85.
19. Hunt J. W., Thomas J. K. — J. Chem. Phys., 1967, vol. 46, p. 2954.
20. Beck G., Thomas J. K. — J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, p. 3856.
21. Henry M. S., Helman W. P. — J. Chem. Phys., 1972, vol. 56, p. 5734.
22. Ware W. R., Lyke R. L. — Chem. Phys. Lett., 1974, vol. 24, p. 195.
23. Dellonte S., Gardini E., Barigelleti F., Orlandi G. — Chem. Phys. Lett., 1977, vol. 49, p. 596.
24. Katsumara Y., Tabata Y., Tagawa S. — Radiat. Phys., Chem., 1982, vol. 19, p. 267.
25. Tagawa S., Washio M., Tabata Y., Kabayashi H. — Radiat. Phys., Chem., 1982, vol. 19, p. 277.
26. Tagawa S., Tabata Y., Kabayashi H., Washio M. — Radiat. Phys., Chem., 1982, vol. 19, p. 193.
27. Holroyd R. H. — J. Phys. Chem., 1968, vol. 72, p. 759.
28. Baxendale J. H., Mayer J. — Chem. Phys. Lett., 1972, vol. 17, p. 458.
29. Walter L., Lipsky S. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1975, vol. 7, p. 175.
30. Wojnárowits L., Shinsaka K., Hatano Y. Цит. по: Woinárovits L., Földiák. — In: ZFI — Mitteilungen, N 43a, 2-nd Working Meeting on Radiation Interaction, 22th—26th September, part 1, 1980, p. 243.
31. Walter L., Hiroyama F., Lipsky S. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1976, vol. 8, p. 237.
32. Hiroyama F., Rothman W., Lipsky S. — Chem. Phys. Lett., 1970, vol. 5, p. 296.
33. Rothman W., Hiroyama F., Lipsky S. — J. Chem. Phys., 1973, vol. 58, p. 1300.
34. Flamigni L., Barigelletti F., Delonte S., Orlandi G. — Chem. Phys. Lett., 1982, vol. 89, p. 13.
35. Hatano Y. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1968, vol. 41, p. 1126.
36. Ausloos P. Proc. 4-th Intern. Conf. Radiat. Res., Phys. and Chem. / / Eds. J. F. Duplan, O. A. Chapiro, Gordon and Breach Science Publichers. London, 1973, vol. 2.
37. Ausloos P. — Mol. Photochem., 1972, vol. 4, p. 39.
38. Doepker R. D., Lias S. G., Ausloos P. — J. Chem. Phys., 1967, vol. 46, p. 4340.
39. Freeman G. R., Fayadh J. M. — J. Chem. Phys., 1965, vol. 43, p. 86.
40. Freeman G. R. — J. Chem. Phys., 1965, vol. 43, p. 93.
41. Freeman G. R. — J. Chem. Phys., 1967, vol. 46, p. 2822.
42. Hummel A. — J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, p. 3268; p. 4840.
43. Warman J. M., Asmus K.-D., Schuler R. H. — Adv. Chem. Ser., 1968, vol. 82, p. 25.
44. Ho S. K., Freeman G. R. — J. Phys. Chem., 1964, vol. 68, p. 2187.
45. Falconer J. W., Burton M. — J. Phys. Chem., 1963, vol. 67, p. 1743.
46. Dyne F. J., Stone J. A. — Canad. J. Chem., 1961, vol. 39, p. 2381.
47. Burton M., Patrick W. N. — J. Phys. Chem., 1954, vol. 58, p. 421.
48. Freeman G. R. — J. Chem. Phys., 1960, vol. 43, p. 71.
49. Макаров В. И., Черняк Н. Я. — Химия высоких энергий, 1968, т. 2, с. 408.
50. Макаров В. И., Полак Л. С. — Нефтехимия, 1964, т. 4, с. 314.
51. Wojnárovits L., Földiák G. — Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1974, vol. 82, p. 285.

52. Wojnárovits L., Földiák G. — Radiochem., Radioanal. Lett., 1975, vol. 21, p. 261.
53. Ho S. K., Freeman G. R. — J. Phys. Chem., 1964, vol. 68, p. 2189.
54. Грачева Т. А., Макаров В. И., Полак Л. С., Авдонина Е. Н. — Radiation Effects, 1971, vol. 10, p. 157.
55. Грачева Т. А., Макаров В. И., Полак Л. С., Авдонина Е. Н.— Proc. 3-rd Tihany Symp. Radiat. Chem. Budapest, 1972, vol. 1, p. 357, Discuss., p. 369.
56. Wojnárovits L., Földiák G. Proc. 3-rd Tihany Symp. Radiat. Chem. Budapest, 1972, vol. 1, p. 301.
57. Földiák G., Wojnárovits L. — Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1974, vol. 82, p. 269.
58. Földiák G. — Radiat. Phys., Chem., 1980, vol. 16, p. 451.
59. Burns W. G., Reed C. R. — Trans. Farad. Soc., 1970, vol. 66, p. 2159.
60. Toma S. Z., Hamill W. H. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 80, p. 1478.
61. Sagert N. H., Blank A. S. — Canad. J. Chem., 1967, vol. 45, p. 1351.
62. Wojnárovits L., Földiák G. — Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1974, vol. 82, p. 285.
63. Horváth Zs., Földiák G., Gruber L. Proc. 3-rd Tihany Symp. Radiat. Chem. Budapest, 1972, vol. 1, p. 239.
64. Kozari L., Wojnárovits L., Földiák G. — Acta Chim. Acad., Hung., 1982, vol. 109, p. 249.
65. Wojnárovits L., Földiák G. — Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1977, vol. 93, p. 1.
66. Wojnárovits L., Földiák G. — Radiochem., Radioanal. Lett., 1975, vol. 23, p. 257.
67. Lias S. G., Ausloos P. Ion-Molecule Reactions. Their Role in Radiation Chemistry. Washington, 1975.
68. Макаров В. И., Полак Л. С. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1976, vol. 8, p. 187.
69. Erhardt H., Linder F. — Z. Naturforsch., 1967, vol. 22a, p. 444.
70. Menzinger M., Wolfgang R. — J. Chem. Phys., 1969, vol. 50, p. 1787.
71. Manion J., Burton M. — J. Phys. Chem., 1952, vol. 56, p. 560.
72. Полак Л. С., Черняк Н. Я., Щербакова А. С. — Химия высоких энергий, 1967, т. 1, с. 220.
73. Полак Л. С., Черняк Н. Я., Щербакова А. С. — Химия высоких энергий, 1968, т. 2, с. 317.
74. Tanaka M., Fueki K. — J. Phys. Chem., 1973, vol. 77, p. 2521.
75. Bansal K. M., Rzad S. L. — J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, p. 2381.
76. Inone M., Uno T., Sato S., Shida S. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1968, vol. 41, p. 2005.
77. Hatano Y., Shida S., Sato S. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1968, vol. 41, p. 1120.
78. Pearson E. F., Innes K. K. — J. Mol. Spectr., 1969, vol. 30, p. 232.
79. Sroka W. — Z. Naturforsch., 1969, vol. A24, p. 1724.
80. Ausloos P., Lias S. G. — Ann. Rev. Phys. Chem., 1971, vol. 22, p. 2524.
81. Wada T., Hatano Y. — J. Phys. Chem., 1975, vol. 79, p. 2210.
82. Wada T., Hatano Y. — J. Phys. Chem., 1977, vol. 81, p. 1057.
83. Dodelet J. P., Freeman G. R. — Canad. J. Chem., 1972, vol. 50, p. 2667.
84. Sato S., Yugeta R., Schinsaka K., Terao T. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1966, vol. 39, p. 156.
85. Sambrook T. E. M., Freeman G. R. — J. Phys. Chem., 1974, vol. 78, p. 32.
86. Hirokami S., Wojnárovits L., Sato S. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1979, vol. 52, p. 299.
87. Holroyd R. A. — Adv. Chem. Ser., 1968, vol. 82, p. 488.
88. Menger A., Gäumann T. — Helv. Chim. Acta, 1969, vol. 52, p. 2477.

89. Infelta P. P., Schuler R. H. — J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, p. 987.
90. Freeman G. R., Sambrook T. E. M. — J. Phys. Chem., 1974, vol. 78, p. 102.
91. Thibault R. M., Hepburn D. R., Klingen T. J. — J. Phys. Chem., 1974, vol. 78, p. 788.
92. Esser J., Stone J. A. — Canad. J. Chem., 1973, vol. 51, p. 192.
93. Stone J. A., Esser J. — Canad. J. Chem., 1974, vol. 52, p. 1253.
94. Антонова Е. А. Дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. М., 1979.
95. Wada T., Shida S., Hatano Y. — J. Phys. Chem., 1975, vol. 79, p. 561.
96. Подхалюзин А. Т., Верещинский И. В. Proc. 3-rd Tihany Symp. Radiat. Chem. Budapest, 1972, vol. 1, p. 115.
97. Антонова Е. А., Демина Н. Г., Пичужкин В. И., Сараева В. В. — Химия высоких энергий, 1974, т. 8, с. 49.
98. Bonillot M.-J. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1970, vol. 2, p. 117.

Глава 10

РАДИОЛИЗ ОЛЕФИНОВ

Имеющиеся в литературе немногочисленные данные по радиолизу олефинов не позволяют рассмотреть механизм процесса так подробно, как это сделано для алканов.

10.1. ЗАРЯЖЕННЫЕ ЧАСТИЦЫ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ОЛЕФИНОВ

При помощи метода импульсного радиолиза с электрической регистрацией [1] был определен выход свободных зарядов в олефинах и на основании полученных результатов определен онзагеровский радиус. В табл. 10.1 приведены значения выходов свободных электронов для линейных, разветвленных и циклических олефинов.

Сопоставление выходов свободных ионов в олефинах с данными для насыщенных углеводородов показывает, что, так же как в алканах, в разветвленных олефинах выход свободных ионов выше, чем в линейных, а в циклических — выходы свободных ионов практически совпадают.

Согласно литературным данным [1—3], подвижность электронов в разветвленных олефинах выше, чем в неразветвленных.

Таблица 10.1

Выходы свободных ионов и радиусы Онзагера для олефиновых углеводородов [2]

Углеводород	G, ион/100 эВ	r_c, нм
Гексен-1	0,062	27,6
Гексен-2	0,076	28,9
3,3-Диметилбутен-2	0,169	29,8
Циклогексен	0,150	25,4

Таблица 10.2

Подвижность электронов μ при комнатной температуре и энергии активации E_A в жидких олефинах [2]

Углеводород	$\mu \cdot 10^4$, $м^2/В \cdot с$	E_A, кДж/моль
2,3-Диметилбутен-2	5,8	8,4
Цис-бутен-2	2,2	15,5
Изобутилен	1,44	—
Циклогексен	1,00	15,1
Бутен-1	0,064	—
Транс-бутен-2	0,029	22,6

В табл. 10.2 приведены данные по подвижности электронов и соответствующие энергии активации для различных жидких олефинов.

Выходы свободных ионов в ненасыщенных углеводородах определены Шмидтом и Аленом [1] и Доделетом с сотр. [3]. Значения, полученные Доделетом примерно в 1,3 раза выше, чем значения, измеренные Шмидтом и Алленом при 23°С.

В зависимости от молекулярной структуры выход свободных ионов изменяется, так, для 2,2-диметилбутена-2 он равен 0,44, в то время как для *транс*-бутена-2 равен 0,08 при 20°С [3]. Изменение температуры также значительно влияет на эти величины. Например, выход свободных ионов возрастает на порядок (0,018 и 0,22 соответственно) для гексена-1, если температура повышается от —120 до 10°С. Влияние температуры связывают с изменением вязкости, так как радиус термализации электронов обратно пропорционален плотности углеводорода. Подвижность электронов в алкенах остается постоянной при наложении электрического поля.

Рис. 10.1. Спектр промежуточных частиц, получающийся при импульсном облучении электронами растворов циклогексенов в *н*-гептане, содержащем 0,02 М CCl_4 и 0,01 М: *а* — циклогексена; *б* — 1-метилциклогексена; *в* — 3-метилциклогексена; *г* — 4-метилциклогексена [4]

Таблица 10.3

Максимумы полос поглощения и константы скорости псевдопервого порядка образования катион-радикалов из алканов в смесях *н*-алкан — циклоалкен, содержащих 1 М CCl_4 [4]

Соединение	$\lambda_{макс}$, нм	K, $М^{-1}\cdot с^{-1}$
Циклогексен	750	$2\cdot10^{10}$
1-Метилциклогексен	870	$1,5\cdot10^{10}$
3-Метилциклогексен	790	$2\cdot10^{10}$
4-Метилциклогексен	770	$1\cdot10^{10}$
Метиленциклогексан	625	—
2-Метилгексен	550	—

Таблица 10.4

Константы скоростей реакций псевдопервого порядка [5]

Соединение	K, $М^{-1}\cdot с^{-1}$
Циклогексен	$6\cdot10^{6}$
1-Метилциклогексен	$6,5\cdot10^{7}$
3-Метилциклогексен	$1,8\cdot10^{8}$
4-Метилциклогексен	$1,8\cdot10^{7}$

О существовании катион-радикалов при радиолизе моноолефинов и диолефинов сообщается в работах [4—6]. С помощью импульсного радиолиза показано, что простые моноалкены, так же как циклогексен и его метилпроизводные, эффективно захватывают положительный заряд в жидких алканах. В растворах циклогексена или 1-, 3- и 4-метилциклогексенов в циклогексане или *н*-гептане, облученных импульсным пучком электронов, наблюдается бесструктурное оптическое поглощение между 600 и 1000 нм. Эти полосы поглощения связывают с мономерными катион-радикалами циклогексенов. На рис. 10.1 изображены спектры поглощения циклогексенильных катион-радикалов. В табл. 10.3 приведены значения максимумов полос поглощения и констант скоростей реакций образования катион-радикалов.

Ион-молекулярные реакции циклогексенов и их катион-радикалов, образующихся при процессах переноса заряда, были изучены в [5]. Для того чтобы получить константы скорости подобных реакций:

$$[C_6H_{10}]^{\cdot+*} + C_6H_{10} \rightarrow [C_6H_{10}]_2^{\cdot+*} \rightarrow \text{продукты},$$

измеряли гибель промежуточного поглощения при различных концентрациях мономерного катион-радикала. Значения констант ион-молекулярных реакций приведены в табл. 10.4.

Гибель катион-радикалов циклогексена в присутствии спиртов была изучена в работе [5]. Спирты имеют высокое сродство к протону, и, следовательно, эффективно протекает реакция (табл. 10.5):

$$[C_6H_{10}]^{\cdot+} + ROH \longrightarrow C_6H_9^{\cdot} + ROH_2^+$$

При радиолизе диенов [6] в растворах алканов наблюдается перенос положительного заряда на молекулу диена с образованием катион-радикала. На рис. 10.2 приведен оптический спектр изолированного катион-радикала диена (4-винилциклогексена), облученного в циклогексане, содержащем четыреххлористый углерод. Спектр представляет широкую бесструктурную полосу в красной и близкой к ней областях. Подобные спектры наблюдались и для других диенов в различных алканах. Спектры сопряженных диенов отличаются от спектров диенов с изолированными двойными связями. В табл. 10.6 приведены $\lambda_{макс}$ для разных видов диенов. Из

Таблица 10.5

Константы скоростей реакций псевдопервого порядка и сродство (P_a) спиртов к протону [5]

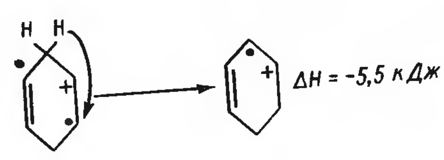
Спирт	K, $М^{-1}\cdot с^{-1}$	P_a, кДж/моль
Метанол	$1,7\cdot10^{9}$	757
Этанол	$2,0\cdot10^{9}$	782
Изопропанол	$3,5\cdot10^{9}$	811
Трет-бутанол	$1,0\cdot10^{10}$	857

Таблица 10.6

Положение максимума в спектрах поглощения катион-радикалов, образующихся из диолефинов [6]

Диены			
Изолированные	$\lambda_{макс}$, нм	Сопряженные	$\lambda_{макс}$, нм
1,4-Циклогексадиен	390	1,3-циклогексадиен	390
1-Метил-1,4-циклогексадиен	390	1,3-циклопентадиен	400
4-Винилциклогексен	780	1,3-пентадиен	380
Лимонен	850	4-метил-1,3-пентадиен	400
1,5-Циклооктадиен	680	2-метил-1,3-бутадиен	390
1,4-Октадиен	600	1,3-бутадиен	380
Дициклопентадиен	750		

табл. 10.3 и 10.6 следует, что все изолированные диены и моноалкены имеют максимум в красной области, исключение составляет 1,4-циклогексадиен, что связано с быстрой перегруппировкой циклогексадиенильного катион-радикала.



На рис. 10.3 дан спектр поглощения катион-радикалов, образующихся из циклогексадиенов в *н*-гептане.

Сведения об оптических спектрах электронов в индивидуальных жидких олефинах и диенах отсутствуют.

10.2. ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ОЛЕФИНОВ

При воздействии ионизирующего излучения на олефины образуются электронно-возбужденные молекулы с различной энергией возбуждения. Запрещенные по спину самые низкие по энергии состояния — это триплетные, энергия которых составляет ~4 эВ для алкенов и ~3 эВ для сопряженных диенов и алкинов. Хотя эти возбужденные состояния образуются непосредственно с очень малой вероятностью, их роль в случае алкенов может быть важной, так как они возникают с большим выходом при межмолекулярной передаче энергии.

Например, *цис*-, *транс*-изомеризация, определяемая экспериментально, указывает на химический распад триплетов низкой энергии. Химическая и физическая гибель синглетных и триплетных состояний более высоких энергий одинакова для алкенов и

для насыщенных углеводородов. Распад, фотоэмиссия, автоионизация и другие процессы могут играть важную роль. В настоящее время нет надежных данных, определяющих выход возбужденных частиц или отношение выходов, возникающих при возбуждении и при ионизации.

Расчетная работа, проведенная Оказаки и сотр. [7], показала, что выход синглетно-возбужденных состояний G_S для моно-

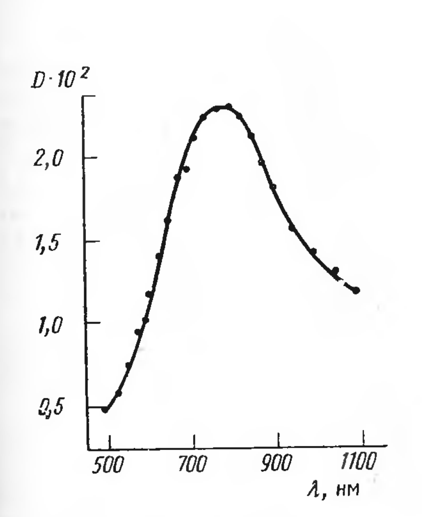


Рис. 10.2. Спектр поглощения катион-радикалов в циклогексане, содержащем 10^{-2} М 4-винилциклогексена и 10^{-3} М CCl_4

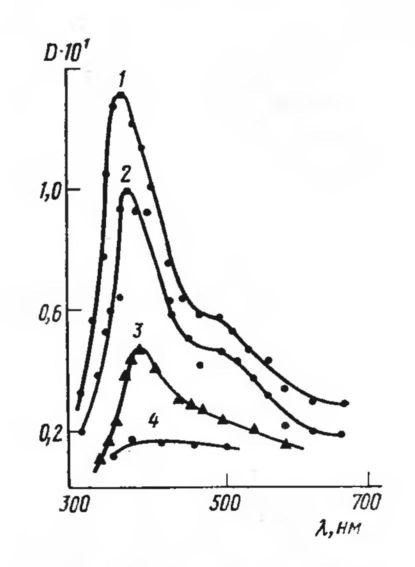


Рис. 10.3. Спектр поглощения катионов, образующихся из циклогексадиенов в *н*-гептане: *1* — 10^{-2} М 1,3-циклогексадиен + 10^{-1} М CCl_4; *2* — 10^{-2} М 1,4-циклогексадиен + 10^{-3} М CCl_4; *3* — 10^{-2} М 1,4-циклогексадиен + 10^{-3} М CCl_4 + $5 \cdot 10^{-3}$ М *трет*-бутанол; *4* — 1,4-циклогексадиен + 10^{-3} М CCl_4 + 10^{-2} *трет*-бутанол

алкенов равен ~2,3, исключая этилен, для которого выход составляет ~5. В выходах триплетно-возбужденных молекул не наблюдается большого различия между этиленом и другими алкенами. Величины G^T для этилена, пропилена, бутена-1, *цис*- и *транс*-бутенов-2, 2-метилпропена и циклопентена составляют 1,68; 1,36; 1,51; 1,55; 1,54 и 1,67 соответственно. Выход триплетов для сопряженных диенов значительно выше, чем для моноалкенов, например для бутадиена-1,3 он равен 2,66. Общий выход электронов рассчитан в работе [7] — $G_{\bar{e}} = 5,0—5,1$ частиц/100 эВ. Эта величина несколько выше экспериментальных $G_{и.п} = 4,1$ и

4,4, но если принять во внимание диссоциацию из сверхвозбужденного состояния на нейтральные фрагменты, то величины согласуются.

Методом импульсного радиолиза в области 290—340 нм зарегистрировано T—T-поглощение 1,3-циклогексадиена, 1,3-циклогептадиена и 2,5-диметил-2,4-гексадиена в бензоле при комнатной температуре [8]. Возбуждение осуществлялось импульсами электронов с энергией в несколько МэВ. Максимумы спектров T—T-поглощения находятся для указанных диенов при 240, 259, 246, 227 и 236 нм соответственно, а времена жизни триплетных состояний равны 1,6; 5,2; 0,39; 0,14 и 0,008 мкс.

Авторы работ [9, 10] исследовали флуоресценцию моноолефинов при облучении светом в полосе поглощения двойных связей. При возбуждении светом 184,9 нм наблюдалось слабое излучение от олефинов в газовой фазе при давлении 1 атм (пропилен имеет

Таблица 10.7

Квантовые выходы первичных процессов распада возбужденного состояния бутена-1 при фотолизе светом в собственной полосе поглощения [11]

Продукты	184,9 нм	147 нм	123,6 нм	104,8—106,7 нм
$\dot{C}_3H_4+\dot{C}H_3+H(CH_4)$	0,04	0,38	0,23	0,16
$C_4H_6+2H(H_2)$	—	0,32	0,36	0,17
$2C_2H_4$	0,09	0,04	0,05	
$\dot{C}_2H_3+C_2H_4+H$	—	0,04	0,05	0,2
$C_2H_2+\dot{C}_2H_5+H$	—	0,16	0,12	
$C_2H_2+C_2H_6$	0,1	0,03	0,02	0,33
$C_2H_2+2\dot{C}H_3$	—	0,04	0,05	
$C_3H_6+\ddot{C}H_2$	—	0,03	0,04	0,05
$\dot{C}_4H_7+H$	0,12	$\leqslant$0,05	$\leqslant$0,05	$\leqslant$0,05
$\dot{C}_3H_5+\dot{C}H_3$	0,71	0,0	0,0	0,0

максимум полосы флуоресценции при $\lambda_f \simeq 223$ нм, *цис-*, *транс-*2-бутен — при $\lambda_f \simeq 223$—227 нм). Квантовые выходы люминесценции определены для индивидуальных жидких гексена-1 ($\lambda_f \simeq 236$ нм), *цис*-гексена-2 ($\lambda_f \simeq 238$ нм) и *транс*-гексена-2 ($\lambda_f \simeq 235$ нм). Для этих веществ квантовые выходы люминесценции равны $(5$—$7) \times 10^{-6}$. С ростом разветвленности происходит «красный» сдвиг флуоресценции, при этом увеличивается ее квантовый выход [9, 10]. Так, для жидкого тетраметилэтилена флуоресценция наблюдалась при $\lambda_f \simeq 258$ нм с квантовым выходом $1{,}5 \cdot 10^{-4}$. При фотолизе бутена-1 светом 184,9; 147; 123,6 и 104,8—106,7 нм при фрагментации возбужденной молекулы образуются основные продукты: аллен, 1,3- и 1,2-бутадиены, этилен и ацетилен (табл. 10.7) [11].

При взаимодействии атома водорода с двойной связью получается бутильный радикал. При фотолизе триметилэтилена светом 147 и 123,6 нм наблюдаются следующие основные продукты: изопрен, 1,3-бутадиен, пропин, аллен, этилен [12] (табл. 10.8).

Из таблиц 10.7 и 10.8 и данных работ [11—28] следует, что при фотолизе линейных олефинов светом в полосе поглощения двойных связей главным является процесс разрыва β-связи С—С, если такая связь имеется, и С—Н-связи, если С—С-связь в β-положении отсутствует. Аналогичные процессы протекают при фотолизе гексена-2 и бутена-2 светом 202,6 и 206,2 нм. В случае разветвленных олефинов боковые метильные группы способствуют разрыву С—С-связей в α-положении.

Таблица 10.8

Квантовые выходы процессов распада возбужденного состояния молекул триметилэтилена [12]

Продукты	147 нм	123,6 нм
$C_5H_8+2H(H_2)$	0,33	0,28
$C_3H_4+2\dot{C}H_3$	0,27	0,20
$C_4H_6+\dot{C}H_3+H(CH_4)$	0,15	0,10
$[C_5H_{10}]^{\cdot+*}+\bar{e}$	0,00	0,22
C_5H_9+H	0,15	0,12
Другие продукты	0,09	0,08

При фотолизе светом с $\lambda \leqslant 145$—150 нм начинают преобладать процессы распада с образованием трех частиц: молекулы углеводорода и двух радикалов (Н и углеводородный радикал или 2Н). При фотолизе олефинов светом в полосе поглощения двойных связей в ряде работ [12, 15, 16, 20, 21, 24, 27] отмечали уменьшение выхода некоторых продуктов с ростом давления. Влияние давления обусловлено стабилизацией возбужденного радикала $R^{\cdot *}$ в процессе:

$$R^{\cdot *} + M \rightarrow R^{\cdot} + M^*.$$

Отсутствие влияния давления на выход различных продуктов при фотолизе коротковолновым светом объясняют авторы в работе [19] более быстрым распадом возбужденных радикалов и молекул вследствие большой избыточной их энергии. При фотолизе олефинов светом 123,6 и 104,8—106,7 нм происходит ионизация двойных связей с квантовым выходом 0,2—0,3 [12, 18, 19, 28]. Образовавшиеся ионы участвуют в ионно-молекулярных реакциях, приводящих к образованию насыщенных углеводородов, а также углеводородов, содержащих бóльшее число атомов углерода, чем исходный олефин.

10.3. РАДИКАЛЫ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ОЛЕФИНОВ

Образование радикалов при радиолизе олефинов и их реакции рассмотрены в книге [29]. При радиолизе непредельных углеводородов с наибольшим выходом образуются аллильные и алкиль-

ные радикалы. В табл. 10.9 приведены значения относительных выходов радикалов (%), образующихся при облучении олефинов. Радикалы, стабилизированные в облученных при низких температурах олефинах, часто не являются первичными. Из табл. 10.9 следует, что в жидкой фазе алкильные и аллильные радикалы образуются в сравнимых количествах: в твердой фазе стабилизируются радикалы преимущественно одного типа.

Таблица 10.9

Радикалы, образующиеся при облучении олефинов в жидкой [30] и твердой фазах

Олефин	Первичные радикалы в жидкой фазе*	Относительный выход, %	Стабилизированные радикалы в твердой фазе	Литература
Пропилен	*н*-пропил	12	аллил	[31]
	изопропил	37		
	аллил	51		
Цис-бутен-2	*втор*-бутил	28		
	транс-1-металлил	13	1-металлил	[32, 33]
	цис-1-металлил	54		
Транс-бутен-2	*втор*-бутил	31		
	транс-1-металлил	61	*втор*-бутил	[32, 33]
	цис-1-металлил	3		
Изобутилен	*трет*-бутил	18		
	изобутил	12	изобутил	[34]
	2-металлил	62	*трет*-бутил	

* Кроме указанных в табл. 10.9 в небольшом количестве также образуются радикалы при разрыве С—С-связи.

Таблица 10.10

Выходы радикалов, образующихся при радиолизе олефинов

Олефин	Радикал (выход, радик/100 эВ)	Общий выход, радик/100 эВ
Этилен	$\dot{C}_2H_5$ (1,7); $CH_2{=}\dot{C}H$ (0,9)	2,6
	$CH_3{-}CH_2{-}\dot{C}{=}CH_2$	
Транс-бутен-2	$\dot{C}H_3$ (0,2) *втор*—$\dot{C}_4H_9$ (1,3)	4,0
	транс-$(CH_3){-}CH{=}CH{-}\dot{C}H_2$ (2,5)	
	цис-$(CH_3){-}CH{=}CH{-}\dot{C}H_2$ (0,1)	
Циклогексен	*цикло*-$\dot{C}_6H_{11}$ (1,6);	
	3-*цикло*-$\dot{C}_6H_9$ (3,4)	5,2

Алкильные радикалы в γ-облученных пентене-1, гексене-1, гептене-1, гептене-2 и децене-1 исчезают при 77 K, превращаясь в аллильные радикалы [35, 36]. Превращение, вероятно, обусловлено взаимодействием алкильных радикалов с молекулой олефина [36]:

$$\dot{R}_{алк} + -CH_2-CH=CH- \rightarrow RH + -\dot{C}H-CH=CH-.$$

Реакция образования аллильного радикала экзотермична (63—84 кДж/моль) [37]. Радикалы аллильного типа вступают в реакцию рекомбинации с алкильными и аллильными радикалами. Реакции диспропорционирования им не свойственны. Алкильные радикалы могут присоединяться к двойной связи олефина. Энергия реакции присоединения равна ~29 кДж/моль [38].

В таблице 10.10 в качестве примера приведены выходы радикалов, возникающих при радиолизе олефинов различной структуры.

10.4. ВЛИЯНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ НА ПРОЦЕСС РАДИОЛИЗА ОЛЕФИНОВ

Рассмотрим влияние положения двойной связи в молекуле олефина на процесс радиолиза. При радиолизе олефинов, содержащих двойную связь внутри молекулы, с общей формулой:

$$RCH=CHR, \quad R_2C=CHR \quad и \quad R_2C=CR_2,$$

включая циклические, продукты образуются главным образом по свободнорадикальному механизму. Механизм образования продуктов такой же, как в алканах. Различие заключается лишь в том, что растворитель сам является прекрасным акцептором для атомов водорода и алкильных радикалов. Выход водорода при радиолизе олефинов ниже, чем при радиолизе алканов. При радиолизе циклогексена [39] $G(H_2) = 1{,}3$ мол/100 эВ. Напомним, что для циклогексана $G(H_2) = 5{,}60$ [40]. Выход H_2 из олефинов постоянен для широкой области поглощенных доз. Для циклогексена [39] установлено, что ~20% водорода образуется по молекулярному пути. Главные продукты радиолиза, как и в случае циклогексана, образуются за счет разрыва С—Н-связи и последующих реакций радикалов. Это следующие продукты: 2,2-бициклогексенил, циклогексан, 3-циклогексилциклогексен, бициклогексил, «полимер», циклогексадиенилы.

Олефины, имеющие концевую двойную связь или α-олефины ($R_2C=CH_2$ и $RCH=CH_2$) ведут себя при радиолизе отлично от внутренних олефинов. Продукты радиолиза гексена-1 имеют углеродный скелет *н*-додекана и 5-метилундекана [41]. Небольшие количества более тяжелых ненасыщенных продуктов также образуются, но все они являются продуктами, содержащими число атомов углерода, кратное C_6. Продукты разрыва С—С-связи образуются с очень низкими выходами. Аналогичные результаты получены для бутена-1 [42], октена-1 [43] и гексадецена-1 [44].

Родительский ион, который находится в форме

$$R\dot{C}H{-}\overset{+}{C}H_2 \rightleftarrows R{-}\overset{+}{C}H{-}\dot{C}H_2,$$

может реагировать с молекулой олефина, давая димерный ион:

$$R{-}\dot{C}H{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{+}{C}H{-}R \text{ или } R{-}\underset{}{\overset{\dot{C}H_2}{\overset{|}{C}H}}{-}CH_2{-}\overset{+}{C}H{-}R.$$

До стабилизации в форме моноолефина димерный ион захватывает отрицательный заряд, или до этого взаимодействует с другой молекулой олефина. Влияние π-связи на состав и выходы газообразных продуктов радиолиза алкенов рассмотрено в работах Фёльдияка и сотр. [45, 46]. Установлено, что каждая π-связь понижает выход водорода на 15—30% по отношению к соответствующему алкану (табл. 10.11).

Таблица 10.11

Продукты, образующиеся при облучении *н*-гексенов [45, 46] и *н*-гексана [47]

Облучаемый углеводород	Гексен-1	Гексен-2	Гексен-3	*н*-Гексан
Продукт	*G* (продукт)			
Водород	0,90	1,37	1,64	5,25
Метан	0,03	**0,132**	**0,233**	**0,15**
Этан	0,028	**0,107**	**0,16**	**0,22**
Этилен	**0,133**	**0,122**	0,073	**0,14**
Ацетилен	**0,091**	0,049	0,045	—
Пропан	**0,043**	0,003	0,008	0,31
Пропилен	**0,113**	0,063	0,035	**0,18**
Циклопропан	0,015	0,003	0,004	—
Пропадиен	0,031	0,003	0,004	—
Пропен	0,006	0,027	0,004	—
Бутан	0,035	0,008	0,002	0,36
Бутен-1	0,044	0,022	**0,074**	0,12
Бутен-2	0,005	0,006	0,002	0,01
Бутадиен-1,3	0,003	0,003	0,004	—
н-Пентан	0,001	0,001	0,002	0,09
Пентен-1	0,003	0,003	0,002	0,04
Пентен-2	0,004	0,001	**0,04**	0,02

При радиолизе пентена-1 были обнаружены димеры, тримеры и тетрамеры [48]. Надежно идентифицирован только децен-3. Выходы различных димеров изменяются с температурой в интервале 77—300 К в различной мере. Понижение выхода децена-3 с понижением температуры незначительно, в то время как выходы других димеров очень чувствительны. Вагнер [48] из малой температурной зависимости и из влияния акцепторов (тетранитрометан, бензохинон) сделал вывод, что децен-3 образуется по ионному механизму.

Радиолиз гексена-1 был изучен Чангом и сотр. [41], они определяли выходы газообразных продуктов. Детальное исследование образования димеров позволило установить, что димеры образуются по ионному механизму. Несколько иные данные по выходам димеров и водорода были получены в работе [49] (табл. 10.12).

Таблица 10.12

Выходы димеров, образующихся при радиолизе *н*-алкенов (γ-излучение ^{60}Co)

Углеводород	Температура, °C	C=C-связь на димерную молекулу	*G* (димер)	*G* (полимер)	Литература
Пентен-1	30	—	3,0	3,0	[48]
			1,2	4,6	[52]
Гексен-1	—78	1,0	1,7	3,4	[50]
Октен-1	23	1,0	1,6	4,9	[51]
Гексадецен-1	20	—	—	3,9	[44]
Гексен-2	20	1,2	4,6	—	[52]
Гексен-3	20	1,2	4,1	—	[52]

Ковач и сотр. [53] в экспериментах, проведенных в присутствии различных добавок (*п*-бензохинон, CCl_4 и C_2H_5OH), установили, что выходы большинства продуктов уменьшаются в присутствии акцепторов радикалов (*п*-бензохинон), в то время как выходы сопряженных диенов возрастают. Указанные акцепторы не влияют на выход ацетилена. Значительное понижение наблюдается в выходах метана, этана и пропана. Добавка 0,05 М *п*-бензохинона приводит к понижению выхода на ~50% для всех трех изомеров гексена. Подобное понижение в выходе этана наблюдается для гексена-1 и гексена-3. Самое высокое понижение выхода этана происходит в случае гексена-2 (около 80%). Эти данные говорят о том, что вклад радикальных реакций в образование метана, этана и пропана значителен. Аналогичные эксперименты показали, что количество димеров, возникающих по ионному механизму, наибольшее при радиолизе гексена-1, для двух других гексенов доминируют радикальные процессы (табл. 10.13).

Таблица 10.13

Выходы димеров, образующихся из разветвленных олефинов [48]

Углеводород	*G* (димер)
3-Метилбутен-1	1,20
2-Метилбутен-1	1,14
2-Метилбутен-2	1,82
2-Метилпентен-1	1,65
2-Этилбутен-1	2,8
Транс-3-метилпентен-2	2,2
Цис-3-метилпентен-1	1,7
3,3-Диметилбутен-1	0,67

Необходимо отметить еще одну закономерность радиолиза ненасыщенных углеводородов. Продукты с числом атомов углерода

в три или большее число раз, чем у исходного углеводорода, в алкенах имеют бо́льшие выходы, чем в алканах. Это явление может быть следствием способности свободных радикалов или катион-радикалов взаимодействовать с двойными связями. При обычных температурах присоединение больших алкильных радикалов к олефиновым двойным связям протекает с небольшой скоростью. При изучении радиолиза гексена-1 продемонстрировано присоединение катион-радикала к двойной связи. Димерные продукты содержали моноолефин, а не диолефины, наблюдающиеся при димеризации аллильных радикалов в реакциях гексена-2, инициированных свободными радикалами [41]. Основной протекающей здесь реакцией является взаимодействие катиона-радикала с двойной связью молекулы олефина, за которой следует сдвиг внутреннего гидридного иона и нейтрализация электроном с образованием димерного олефина. Среди продуктов радиолиза найдены также тримеры, тетрамеры и т. д., возникающие в результате дальнейших реакций катион-радикалов.

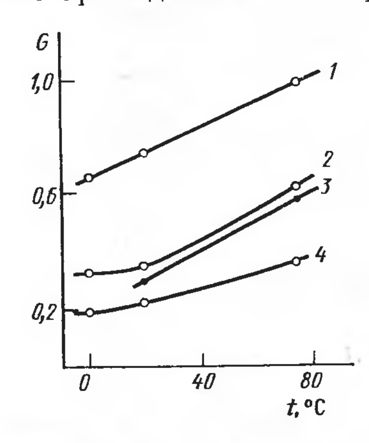


Рис. 10.4. Зависимость выхода продукта от температуры при радиолизе гептена-1: *1* — димер-1,1; *2* — димер-2,2; *3* — сумма C_2H_6 и C_2H_4; *4* — димер-1,2

Среди изомеров гексена Вагнер [54] изучил радиолиз 3-метилпентена-1, 2-этилбутена-1, *транс*-3-метилпентена-2, *цис*-3-метилпентена-2, 3,3-диметилбутена-1 при 77 К. Для гексенов получены результаты такие же, как для пентенов. Кроме водорода, количество которого определено только при радиолизе 3-метилпентена-1 ($G(H_2)=0{,}32$) и 3,3-диметилбутена-1 ($G(H_2)=0{,}34$), наблюдаются следующие главные продукты.

1. Алканы с тем же числом атомов углерода, что и в исходном углеводороде, образующиеся при насыщении двойной связи ($G=0{,}2$—$0{,}6$).

2. Изомерные алкены, образующиеся при миграции двойной связи ($G=0{,}15$—$0{,}9$).

3. Алкины и диалкены с тем же числом атомов углерода ($G=0{,}14$—$0{,}32$).

4. *цис-* и *транс*-изомеры 3-метилпентена-2 ($G=1{,}2$—$1{,}3$). Димеры образуются с самыми высокими выходами во всех случаях ($G=0{,}7$—$2{,}8$). Продукты со скелетной изомеризацией образуются в меньшем количестве, более важным является 1,1,2-триметилциклопропан ($G=0{,}23$), образующийся из 3,3-диметилбутена-1.

При радиолизе гептена-1 [55] было установлено, что повышение температуры приводит к росту выходов как легких углеводородов, так и димеров. На рис. 10.4 приведены соответствующие

данные. Рост выходов продуктов радиолиза, возможно, связан с протеканием реакций, аналогичных тем, что происходят в алканах.

Димеры гептена-1 представлены тремя изомерами, образованными при димеризации в положения 1—1, 1—2 и 2—2, все они содержат двойную связь.

10.5. РАДИОЛИЗ ГЕПТЕНА-1 В ПРИСУТСТВИИ ПЕРФТОРГЕКСАНА

Рассмотрим подробнее роль заряженных частиц, в частности электронов, при радиолизе олефинов. В работе [55] рассмотрены результаты, полученные при радиолизе жидкого гептена-1 в присутствии перфторгексана, который является акцептором электронов в этой системе. На рис. 10.5 и 10.6 представлена зависимость

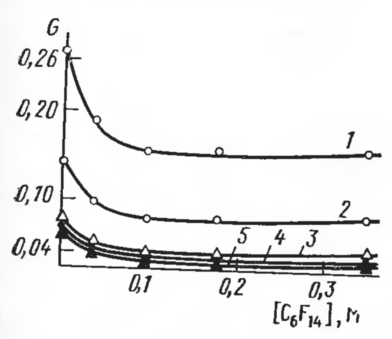


Рис. 10.5. Зависимость выхода низкомолекулярных продуктов от концентрации перфторгексана при радиолизе гептена-1 (74°C): *1* — сумма C_2H_6 и C_2H_4; *2* — C_3H_6; *3* — C_4H_{10}; *4* — C_4H_8; *5* — C_3H_8

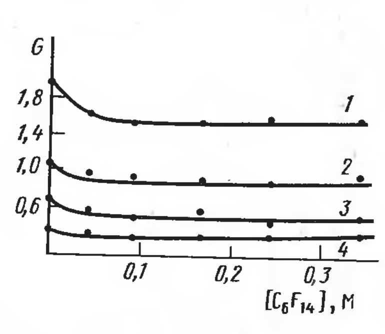


Рис. 10.6. Зависимость выхода димеров от концентрации перфторгексана при радиолизе гептена-1 (74°C): *1* — сумма димеров; *2* — димер-1,1; *3* — димер-2,2; *4* — димер-1,2

выходов продуктов превращения гептена-1 от концентрации перфторгексана. При концентрациях перфторгексана выше 0,1 М влияние концентрации добавки не проявляется. Для алканов влияние добавок эффективно до более высоких концентраций (~0,3 М).

Как и при радиолизе алканов, в присутствии акцептора электронов в гептене-1 наблюдается понижение выходов легких продуктов радиолиза, а также димеров. Продукты превращения акцептора представлены двумя изомерами. Это продукты присоединения перфторгексана к двойной связи. Так как при радиолизе происходят две конкурирующие реакции: акцептирование электрона перфторгексаном и реакция рекомбинации положительно заряженного иона с электроном, то использование метода стационарных концентраций позволяет получить уравнение

$$(G_{\text{Ак}}-G_{\text{с.и}})^{-1}=G_{\text{и.п}}^{-1}+G_{\text{и.п}}^{-1}\frac{K_{\text{рек}}}{K_{\text{Ак}+\bar{e}}}[\text{Ак}]^{-1}.$$

Таблица 10.14

Продукты, образующиеся при облучении циклических олефинов [57]

Продукт	Углеводород							
	1-Метилциклогексен	3-Метилциклогексен	4-Метилциклогексен	Метиленциклогексан	Циклогексен	Циклогептен	Циклооктен	Метилциклогексан
Водород	1,30	1,30	1,18	0,75	1,19	0,98	0,85	4,8
Метан	0,016	**0,059**	0,038	0,003	0,005	0,007	0,004	0,08
Этан	0,003	0,002	0,002	<0,001	0,001	<0,001	<0,001	0,007
Этилен	**0,170**	**0,16**	0,030	**0,054**	**0,140**	**0,07**	**0,054**	0,065
Ацетилен	0,020	0,03	0,030	0,005	0,017	0,01	0,006	0,008
Пропан	0,005	<0,001	0,002	—	<0,001	—	—	—
Пропилен	0,020	0,02	**0,150**	0,005	0,005	**0,01**	0,006	0,017
Циклопропан	—	—	—	0,003	—	0,007	0,002	—
Пропадиен	—	—	—	0,007	—	0,002	0,001	—
Бутаны	0,004	0,001	0,002	—	<0,001	—	—	—
Бутен-1	0,003	0,006	0,005	0,002	0,005	0,002	0,004	0,003 (Бутен-1 + Бутен-2)
Бутен-2	0,005	0,008	0,002	0,001	<0,001	0,001	0,001	
Бутадиен-1,3	0,002	0,007	**0,060**	<0,001	**0,06**	**0,015**	**0,010**	—
Изопрен	**0,050**	0,02	—	<0,001	—	0,003	—	—
Пентадиен-1,3	—	0,077	—	—	—	—	—	—
Пентены	0,004	0,007	0,005	0,007	—	0,014	0,007	—

Авторы работы [55] приняли, что $G_{с.и}=0,03$ при 0 и 20°C, $G_{с.и} \simeq 0,04$ при 74°C, и получили линейную зависимость $(G_{Ак}-G_{с.и})^{-1}$ от $[Ак]^{-1}$. Графическое определение отношения констант $K_{рек}/K_{Ак+\bar{e}}$ показало, что они равны 4,0; 3,1 и 2,2 при 0, 20 и 74°C соответственно. Уменьшение отношения констант с повышением температуры означает, что скорость захвата электрона перфторгексаном возрастает быстрее, чем скорость нейтрализации ион-электронных пар с ростом температуры.

10.6. РАДИОЛИЗ ЦИКЛООЛЕФИНОВ

При радиолизе циклических непредельных углеводородов [56] выход водорода уменьшается с увеличением числа атомов углерода, в то время как для линейных алкенов возрастает, хотя и в небольшой степени. По своему поведению циклопентен близок к циклопентану. При распаде циклогексена главные газообразные продукты, образующиеся при разрыве С—С-связи (этилен и бутадиен, ацетилен и бутены), образуются в незначительных количествах. При радиолизе циклопентена и циклооктена главный продукт разрыва С—С-связи — этилен. При радиолизе циклогексена, циклогептена и циклооктена значителен выход бутадиена.

Череп и Фёльдияк в работе [57] исследовали состав легких продуктов, образующихся при радиолизе циклоолефинов (табл. 10.14). В таблице для сравнения приведены также данные по выходам продуктов, образующихся при радиолизе метилциклогексана [58]. Из таблицы следует, что подвижность метильной группы изменяется в ряду 3-метилциклогексен >4-метилциклогексен >1-метилциклогексен. Защитный эффект π-связи наибольший в 1-метилциклогексене, так как σ-связь с группой CH_3 находится в α-положении к π-связи. В 3-метилциклогексене метильная группа находится в β-положении по отношению к π-связи, связь С—С сильно ослаблена. Среди газообразных продуктов всегда обнаруживается в заметных количествах этилен. Это объясняется относительной слабостью σ-связи в β-положении по отношению к π-связи.

При действии излучения с высокой линейной передачей энергии (ЛПЭ) в ненасыщенных углеводородах, как и в насыщенных, образуется больше водорода, чем при действии излучения с малой ЛПЭ. Это объясняется эффективным протеканием в случае высокой ЛПЭ трековых реакций которые не играют существенной роли при малых ЛПЭ [59].

10.7. РОЛЬ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА

Ковач и сотр. [53] наблюдали заметное понижение выхода водорода из циклогексена в присутствии CCl_4 (табл. 10.15). При радиолизе 2,3,3-триметилбутена-1 четыреххлористый углерод в концентрации 0,05; 0,5 и 1 М понижает начальный выход от G

Таблица 10.15

Зависимость выходов водорода от концентрации акцепторов при радиолизе циклогексена (γ-излучение ^{60}Co) [53]

Акцептор	Концентрация, М	$G(H_2)$, мол/100 эВ
CCl_4	0,005	1,21
	0,05	1,16
	0,10	1,06
	0,20	0,82
	0,50	0,63
	1,00	0,42
SF_6	0,001	1,19
	0,01	1,16
	0,05	0,85
C_2H_5OH	0,005	1,19
	0,05	1,21
	0,10	1,24
	0,20	1,24
NH_3	0,005	1,24
	0,01	1,25
	0,05	1,25
	0,20	1,28
Бензохинон	0,005	1,19
	0,02	1,16

Таблица 10.16

Выходы C_6 и C_{12} продуктов, образующихся при радиолизе жидкого циклогексена

Углеводород	[43]	[53]
Циклогексан	0,95	0,96
Гексадиен-1,5	0,02	0,07
Гексадиен-1,3	—	0,05
Циклогексадиен-1,4	0,05	следы
Циклогексадиен-1,3	0,10	0,14
Бензол	0,05	—
Винилциклобутан	0,03	—
2,2-Бициклогексенил	1,90	—
3-Циклогексилциклогексен	0,58	—
Бициклогексил	0,21	0,05
Додекагидродифенилен	0,32	—

(H_2) = 0,62 до 0,51, 0,32 и 0,25 соответственно [60]. Наряду с переносом энергии к CCl_4 нельзя исключить из рассмотрения рекомбинацию родительского иона и электрона, приводящую к образованию водорода.

Выходы продуктов с шестью атомами углерода и димеров, образующихся из циклогексена, приведены в табл. 10.16. Фримен [61] предположил на основании экспериментов с акцепторами, что только одна треть циклогексана образуется при диспропорционировании циклогексильных радикалов, а две трети — за счет ион-молекулярных реакций. Более поздние результаты [28, 51] показывают, что бóльшая часть циклогексана и димерных продуктов образуется при радикальных процессах.

10.8. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ОЛЕФИНОВ

Важным процессом, протекающим при радиолизе олефинов, является *цис*-, транс-изомеризация. Реакция может протекать с бóльшим выходом, если олефин облучается в растворе алифатического или ароматического углеводорода. Процесс изомеризации также ускоряется в присутствии некоторых добавок.

Коллин и сотр. [62, 63] опубликовали данные по изомеризации бутена-2 при радиолизе в присутствии различных добавок. В присутствии соединений, содержащих серу, таких, как H_2S и метил- и изопропилмеркаптанов, *цис*-бутен-2 эффективно изомеризуется. G (*транс*-бутен-2) = $9\cdot10^4$ [63]. В присутствии других соединений, содержащих серу (CS_2, SF_6 и др.), изомеризация происходит в малой степени. Изомеризация является результатом цепной реакции, инициируемой, вероятно, тиильными радикалами, например, за счет реакций:

$$H_2S + \dot{R} \rightarrow RH + \dot{S}H, \quad (10.1)$$

$$\dot{S}H + цис\text{-}C_4H_8\text{-}2 \rightleftarrows \dot{C}_4H_8SH, \quad (10.2)$$

$$\dot{C}_4H_8SH \rightleftarrows транс\text{-}C_4H_8\text{-}2 + \dot{S}H. \quad (10.3)$$

Другим интересным процессом, происходящим при действии излучения на олефины, является полимеризация. Свободные ионы, появляющиеся при радиолизе олефинов, могут инициировать очень длинные цепные реакции, как это было показано для изобутилена и циклопентадиена [64], в результате чего образуются высокомолекулярные продукты. При температуре —80°C, когда свободно-радикальный рост цепи сильно замедлен, жидкий изобутилен полимеризуется даже с бóльшим выходом, чем при 0°C [65]. Выход превращения составляет около 820 мол/100 эВ. Полимеризация изобутилена при —80°C может быть ускорена добавками неорганических веществ. Такие окислы металлов, как оксид цинка, особенно эффективны — выход увеличивается до 10^4 мол/100 эВ. Эффект обусловлен увеличением скорости инициирования в присутствии твердого тела [66].

ЛИТЕРАТУРА

1. Schmidt W. F., Allen A. O. — J. Chem. Phys., 1970, vol. 52, p. 2345.
2. Dodelet J.-P., Shinsaka F., Freeman G. R. — J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, p. 1293.
3. Dodelet J.-P., Shinsaka F., Kortsch V., Freeman G. R. — J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, p. 2376.
4. Cserép Gy., Brede O., Helmstreit W., Mehnert R. — Radiochem., Radioanal. Lett., 1978, vol. 32, p. 15.
5. Cserép Gy., Brede O., Helmstreit W., Mehnert R. — Radiochem., Radianal. Lett., 1978, vol. 34, p. 383.
6. Cserép Gy., Brede O., Mehnert R. — In: ZFI—Mitteilungen N 43a, 2-nd Working Meeting on Radiation Interaction, 22th—26th September, Selected papers, part I, 1980, p. 217.
7. Okazaki K., Yamabe M., Sato S. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1977, vol. 50, p. 1409.
8. Gorman A. A., Gould I. R., Hamblett I. — J. Photochem., 1982, vol. 19, p. 89.
9. Lipsky S. — In: Chem. Spectroscopy and Photochem. Vacuum-Ultraviolet. Boston, 1974, p. 495.
10. Hiroyama F., Lipsky S. — J. Chem. Phys., 1975, vol. 62, p. 576.
11. Collin G. J. — Canad. J. Chem., 1973, vol. 51, p. 2853.
12. Collin G. J., Gancher C. M. — Canad. J. Chem., 1974, vol. 52, p. 34.
13. Collin G. J., Deslauriers H., Deschênes J. — Canad. J. Chem., 1979, vol. 57, p. 870.
14. Collin G. J., Bukka K. — J. Photochem., 1976, vol. 6, p. 381.

15. Borrell P., James F. C. — Trans. Farad. Soc., 1966, vol. 62, p. 2452.
16. Collin G. J., Deslauriers H., Auslair S. — Canad. J. Chem., 1979, vol. 57, p. 863.
17. Niedzielsky J., Geblewier P., Gawlowsky J. — J. Photochem., 1979, vol. 10, p. 287.
18. Gagion H., Collin G. J., Bertrand C. — J. Phys. Chem., 1974, vol. 78, p. 98.
19. Herman J., Herman K., Ausloos P. — J. Chem. Phys., 1970, vol. 52, p. 28.
20. Collin G. J., Wieckowski A. — J. Photochem., 1979, vol. 8, p. 103.
21. Wieckowski A., Collin G. J. — J. Phys. Chem., 1977, vol. 81, p. 2592.
22. Borrell P., Cashmore P. — Trans. Farad. Soc., 1969, vol. 65, p. 1595.
23. Chesick J. P. — J. Chem. Phys., 1966, vol. 52, p. 3934.
24. Deslauriers H., Collin G. J. — J. Photochem., 1980, vol. 12, p. 249.
25. Perrin P. B., Collin G. J. — Canad. J. Chem., 1973, vol. 51, p. 724.
26. Collin G. J., Perrin P. B. — Canad. J. Chem., 1972, vol. 50, p. 2823.
27. Borrell P., Cashmore P. — Trans. Farad. Soc., 1969, vol. 65, p. 2412.
28. Lesclaux P., Searles S., Sieck L. W., Ausloos P. — J. Chem. Phys., 1970, vol. 53, p. 3336.
29. Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К. и др. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М., 1972, с. 170.
30. Holroyd R. A., Klein G. W. — J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, p. 194.
31. Smaller B., Matheson M. — J. Chem. Soc., 1958, vol. 28, p. 1169.
32. Smith D. R., Okenda F., Pieroni J. J. — Canad. J. Chem., 1967, vol. 45, p. 833.
33. Hamill W. H., Guarino J. P. et al. — Disc. Farad. Soc., 1963, vol. 36, p. 169.
34. Ayscough P. B., Evans H. E. — Trans. Farad. Soc., 1964, vol. 60, p. 801.
35. Тупиков В. И., Пшежецкий С. Я. — ДАН СССР, 1965, т. 156, с. 114.
36. Рогинский В. А., Пшежецкий С. Я. — Химия высоких энергий, 1970, т. 4, с. 240.
37. Веденеев В. И., Гурвич Л. В. и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., 1962.
38. Kerr I. A. — Chem. Rev., 1966, vol. 66, p. 465.
39. Wakeford B. R., Freeman G. R. — J. Phys. Chem., 1964, vol. 68, p. 2635.
40. Ho S. K., Freeman G. R. — J. Phys. Chem., 1964, vol. 68, p. 2187.
41. Chang P. C., Yang N. C., Wagner C. D. — J. Amer. Chem. Soc., 1959, vol. 81, p. 2060.
42. Kaufman P. C. — J. Phys. Chem., 1963, vol. 67, p. 1621.
43. Freeman G. R. — Radiat. Res., 1968, vol. 1, p. 1.
44. Collinson E., Dainton F. S., Walker D. C. — Trans. Farad. Soc., 1961, vol. 57, p. 1732.
45. Cserép Cy., Földiák G. Proc. 3-rd Tihany Symp. Radiat. Chem. Budapest, 1972, vol. 1, p. 287.
46. Cserép Gy., Földiák G. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1973, vol. 5, p. 235.
47. Widmar H., Gäumann T. — Helv. Chim. Acta, 1963, vol. 46, p. 2766.
48. Wagner C. D. — Trans. Farad. Soc., 1968, vol. 64, p. 163.
49. Brasch J. L., Golub M. A. — Canad. J. Chem., 1968, vol. 46, p. 594.
50. Chang P. C., Yang N. V., Wagner C. D. — J. Amer. Chem., Soc., 1959, vol. 81, p. 2060.

51. Kourim P. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1968, vol. 1, p. 345.
52. Brasch J. L., Golub M. A. — Canad. J. Chem., 1968, vol. 46, p. 595.
53. Kovács A., Cserép Gy, Földiák G. — Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1977, vol. 92, p. 117.
54. Wagner C. D. — J. Phys., Chem., 1967, vol. 71, p. 3445.
55. Червонева Л. А., Сатурнино М. М., Сараева В. В., Пичужкин В. И. — Radiochem., Radioanal. Lett., 1979, vol. 32, p. 113.
56. Wojnárovits L., Földiák G. Proc. 3-rd Tihany Symp. Radiat. Chem. Budapest, 1972, vol. 1, p. 301.
57. Cserép Gy., Földiák G. — Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1974, vol. 83, p. 171.
58. Freeman G. — J. Chem. Phys., 1960, vol. 33, p. 71.
59. Burns W. G., Winter J. A. — Disc. Farad. Soc., 1963, vol. 36, p. 124.
60. Cserép G. Цит. по: Földiák G. — Radiat. Phys., Chem., 1980, vol. 16, p. 451—463.
61. Freeman G. R. — Canad. J. Chem., 1960, vol. 38, p. 1043.
62. Collin G. J., Perrin P. M., Gancher C. M. — J. Chem. Phys., 1972, vol. 50, p. 2391.
63. Collin G. J., Perrin P. M., Garnean F. X. — Canad. J. Chem., 1974, vol. 52, p. 2337.
64. Williams F. — In: Fundamental Processes in Radiation Chemistry / / Ed. P. Ausloos. N. Y., 1968, p. 515.
65. Davison W. H. T., Pinner S. H., Worrall R. — Chem. Ind., 1957, p. 1294.
66. Worrall R., Pinner S. H. — J. Polymer, Sci., 1959, vol. 34, p. 229.

Глава 11

РАДИОЛИЗ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Как уже рассматривалось ранее, при радиолизе жидких алканов образуется 4—5 ионных пар. Естественно ожидать, что и при радиолизе ароматических углеводородов образуется не менее 4—5 ионных пар, так как потенциалы ионизации алканов, олефинов и ароматических углеводородов различаются не очень сильно. Действительно, при радиолизе в газовой фазе выход распада бензола равен G $(—C_6H_6) \approx 4—6$ мол/100 эВ [1,2], т. е. приблизительно равен выходу распада циклогексана. В жидкой фазе наблюдается эффект стабилизации. Возможно, что первичные продукты радиолиза (возбужденные молекулы и ионы) в газовой фазе имеют более длительное время жизни, чем в конденсированной фазе, и соответственно разрушение, перегруппировка, а также ионно-молекулярные реакции протекают с большей эффективностью. Процесс рекомбинации радикалов менее важен.

Облучение ароматических углеводородов в жидкой фазе приводит также к ионизации и возбуждению молекул. Парная рекомбинация молекулярных ионов и электронов, нейтрализация положительных ионов отрицательными ионами приводят к образованию возбужденных молекул. Так как π-электроны в ароматическом кольце не локализованы, то энергия распределяется по всей молекуле. Таким образом, хотя молекула получает энергию, достаточную для разрыва связи, благодаря быстрому ее перераспределению вероятность локализации энергии на единичной связи очень мала. Ароматические соединения также «охотно» передают энергию электронного возбуждения другим ароматическим соединениям, присутствующим в облучаемой системе, если акцептор имеет более низкие уровни возбуждения. Переданная энергия часто излучается молекулами акцептора в форме люминесцентного свечения с бóльшей эффективностью, чем соединениями-донорами.

Теоретические рассмотрения [3, 4] приводят к выводу, что существует большое различие между ароматическими углеводородами и алканами в относительных количествах заряженных и нейтральных промежуточных образований. Предполагают, что во время замедления электронов в ароматических веществах образуется больше возбужденных молекул, чем в алканах. При релаксации сверхвозбужденных состояний вероятность внутренней конверсии и экситонной диссоциации по отношению к автоионизации для ароматических соединений выше, чем для насыщенных углеводородов. К тому же выводу можно прийти, если рассматривать скорость потери энергии электронами и вероятность парной рекомбинации. Эти теоретические предсказания подтверждаются экспериментальными результатами.

Потенциал ионизации жидкого бензола, полученный фотохимическим методом (7,1 эВ) [5], близок к предсказанному в работе [6]. Время жизни ион-электронной пары равно $3 \cdot 10^{-11}$ с [5], радиус взаимодействия зарядов, рассчитанный исходя из различных моделей, равен 110 и 140 нм. В то же время как для жидких алканов расстояние в парах $\geqslant 360$ нм. Выход свободных зарядов в бензоле $G_{с.и} = 0,052$ [7, 8], а в более поздней работе [9] $G_{с.и} = 0,081$.

Исследуя влияние акцепторов на радиолиз ароматических веществ, авторы работы [10] пришли к выводу, что парная рекомбинация в ароматических углеводородах происходит быстрее, чем в алканах. Можно полагать, что выход ионных пар при радиолизе ароматических углеводородов в жидкой и газовой фазах одинаков. Однако время жизни пар в конденсированной фазе очень малó, и имеющиеся инструментальные методы (наносекундный и пикосекундный импульсный радиолиз) позволяют регистрировать лишь возбужденные состояния молекул, возникающие главным образом за счет парной рекомбинации материнского иона и электрона (или отрицательного иона).

11.1. ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ ПРИ РАДИОЛИЗЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Как уже упоминалось ранее, выход возбужденных состояний в ароматических углеводородах значительно выше, чем в насыщенных углеводородах. В бензоле и толуоле после наносекундного импульса электронов G (возб. сост) $\approx 4—5,6$ [4, 11—13]. Бек и Томас [14], используя пикосекундный импульсный радиолиз, установили, что синглетные возбужденные состояния в бензоле образуются за времена ниже, чем 10^{-11} с, за счет либо быстрой нейтрализации, либо прямого возбуждения. В циклогексане это короткоживущее состояние имеет $\tau_{1/2} = 2 \cdot 10^{-10}$ с, высокую энергию возбуждения ~7 эВ и высокую константу скорости передачи возбуждения $K = (2—4) \cdot 10^{11}$ $M^{-1} \cdot c^{-1}$. В бензоле возбужденное синглетное состояние имеет $\tau_{1/2} = 2 \cdot 10^{-8}$ с, энергию возбуждения ~4,7 эВ и константу скорости переноса энергии $K = 2 \cdot 10^{10}$ $M^{-1} \cdot c^{-1}$. В отличие от циклогексана возбужденное синглетное состояние бензола не взаимодействует с акцептором электронов [14].

Изучение возбужденных состояний в ароматических углеводородах проводили двумя путями: *цис-*, *транс-*изомеризации олефинов при облучении в стационарных условиях и методом импульсного радиолиза, при этом считали, что процесс изомеризации происходит за счет передачи энергии от триплетно-возбужденной молекулы бензола или его алкилпроизводных к олефинам.

Выход триплетных состояний определяли равным 4—4,7 частиц/100 эВ [15—18]. Позднее было установлено, что акцепторы понижают выход триплетных состояний [19], а в работе [20] было показано, что процесс изомеризации *цис*-бутена-2 происходит по цепному механизму (выход изомеризации достигает $4 \cdot 10^3$ мол/100 эВ) с участием положительно заряженных частиц. Таким образом, результаты, полученные методом *цис-*, *транс*-изомеризации, не вызывают доверия.

Использование метода импульсного радиолиза позволяет по спектрам флуоресценции и поглощения определить выход синглетных и триплетных возбужденных состояний. Методом пикосекундного импульсного радиолиза [14] было обнаружено существование синглетного возбужденного состояния бензола, которое за время ~ 7 пс трансформируется в эксимер. Время жизни эксимера $\simeq 10$ пс. Эмиссионный спектр с $\lambda_{макс}$, равной 279 и 285 нм, в работах [21, 22] связывается с синглетным возбужденным состоянием мономера бензола, а спектр с $\lambda_{макс} = 320$ нм — с синглетным эксимером. Используя добавки антрацена и нафталина, Томас [23] определил выход первых синглетов бензола $G\ (^1B_{2u}) = 1{,}6—1{,}7$.

Сато и сотр. [24], рассматривая радиолиз бензола в присутствии закиси азота, пришли к выводу, что за счет прямого возбуждения первых синглетов в бензоле возникает не более 0,2 мол/100 эВ. По данным Хоррокса [25], $G\ (^1B_{2u}) = 0{,}4$ за счет прямого возбуждения и внутримолекулярной конверсии. С помощью импульсной техники в наносекундном диапазоне определены значения выходов синглетных и триплетных возбужденных состояний. Добавки нафталина, бифенила, антрацена позволили установить, что в наносекундном диапазоне времени не наблюдаются положительно и отрицательно заряженные ионы.

В ряде работ наблюдали образование положительных и отрицательных ионов антрацена, нафталина и бифенила в растворе алканов и циклогексана. Отсутствие указанных ионов в индивидуальном бензоле и других ароматических углеводородах показало, что время жизни ион-электронных пар в ароматических системах много меньше, чем в алканах и циклоалканах. В указанных системах возможны только процессы передачи возбуждения. Схематически их можно представить следующим образом:

$$B \rightsquigarrow B^S,\ B^T,$$

$$B^S \rightarrow B,\ B^T,$$

$$Ак + B^S \rightarrow Ак^S + B,$$

$$Ак^S \rightarrow Ак^T,$$

$$B^T \rightarrow \text{продукты},$$

$$Ак + B^T \rightarrow Ак^T + B,$$

где В — молекула бензола; Ак — молекула акцептора; B^S — синглетное состояние возбуждения, включающее мономерное и эксимерное состояния; B^T — триплетное состояние возбуждения. Наблюдаемый выход триплетов растворенного вещества равен

$$G(Ак^T) = G(Ак^T)_S + G(Ак^T)_T,$$

где нижние индексы *S* и *T* показывают образование $Ак^T$ из B^S и B^T. Графическое решение уравнения, полученного на основе рассмотренной системы реакций, дает величину выхода триплетов $G(B^T) = 4{,}2$ частиц/100 эВ и позволяет оценить время полураспада триплетов молекул бензола в индивидуальном бензоле, оно равно 20 нс. Выход синглетов в бензоле, измеренный методом флуоресценции, равен 1,4 частиц/100 эВ, время полураспада — 2,3 нс. Для толуола (Т) были получены величины $G(T^T) = 1{,}8$ и $G(T^S) = 1{,}35$ частиц/100 эВ. Время полураспада триплетов в толуоле равно 17 нс, а время полураспада синглетов — 3,5 нс [13, 26].

В более сложном ароматическом углеводороде — нафталине — выход синглетов равен 2,2, в метилнафталине выход синглетов равен 1,4, а триплетов — 4,6 частиц/100 эВ [12]. Следует также отметить, что имеющиеся в литературе данные по выходам синглетных и триплетных состояний не однозначны. Так, Купер и Томас [27] при использовании пиперилена в качестве добавки к бензолу нашли, что $G(^3B_{2u}) = 1{,}85$, а $G(^1B_{2u}) = 1{,}62$ мол/100 эВ. Кэндел и сотр. [28], используя фосфоресценцию биацетила в бензоле методом импульсного радиолиза в микросекундном диапазоне времени, нашли общий выход возбужденных состояний, он равен 2,67, при этом $G(^1B_{2u}) = 1{,}43$ и $G(^3B_{2u}) = 1{,}24$ мол/100 эВ. Авторы считают, что высшие возбужденные состояния бензола передают возбуждение к биацетилу, что приводит к его распаду [28].

Ланд и Своллоу [29] определил выходы триплетов как функцию концентрации добавки при импульсном радиолизе бензола, содержащего различные количества антрацена, нафталина и бензофенона (10^{-4}—1 М). Авторы пришли к выводу, что триплетные состояния добавки в циклогексане возникают главным образом при нейтрализации заряженных частиц добавки. В бензоле при концентрациях добавки ниже, чем 0,1 М, происходит в основном перенос энергии к добавке от синглетных и триплетных возбужденных состояний бензола. Однако при более высоких концентрациях добавки нейтрализация ионов добавки может приводить к образованию дополнительных триплетов.

Величины выходов первичных промежуточных частиц, возникающих при радиолизе бензола, имеющиеся в литературе, сильно различаются. Принимая во внимание экспериментальные ошибки, выход первого возбужденного состояния $G(^1B_{2u}) = 1{,}5—1{,}6$ мол/100 эВ [16, 18, 23, 27—31], при этом выходы, равные 1,2 и 0,4, связаны с ионной рекомбинацией и прямым возбуждением [25]. Для первого возбужденного триплетного состояния величина $G(^3B_{1u}) = 4{,}2$ кажется очень вероятной [7, 16, 17, 32, 33]. Бэк и сотр. [34, 35] определили высшие возбужденные состояния толуо-

ла, используя метод субнаносекундного импульсного радиолиза и двухфотонного лазерного фотолиза толуола с различными добавками. Исследования показали, что высшие возбужденные состояния толуола эффективно реагируют с хлороформом и 9, 10-дифенилантраценом при низких температурах (195, 233 К) и медленнее при комнатной температуре.

В табл. 11.1 приведены времена жизни и $\lambda_{макс}$ эмиссионных спектров возбужденных синглетных эксимеров алкилбензолов [36]. Время жизни эксимеров, полученных при электронном ударе, находится в хорошем согласии со временем жизни эксимеров, полученных при облучении ультрафиолетовым светом [37].

Таблица 11.1

Времена жизни и $\lambda_{макс}$ излучающих частиц в алкилбензонах при электронном ударе [36]

Углеводороды	Время жизни, 10^{-6} с	$\lambda_{макс}$, нм
Толуол	15,65	321
Этилбензол	8,56	308
Изопропилбензол	8,73	
н-Пропилбензол	12,56	
о-Ксилол	11,71	318
м-Ксилол	11,13	323
п-Ксилол	11,90	318
1,3,5-Триметилбензол	22,86	326

В работе [38] установлено, что при понижении температуры от 297 до 200 К скорости образования возбужденных состояний бифенила и дифенилантрацена в толуоле и кумоле возрастают, при этом скорость образования возбужденных молекул дифенилантрацена в толуоле становится аномально высокой. В этом случае процесс образования возбужденных состояний дифенилантрацена можно разделить на два: быстрый ($K=20\cdot10^{10}$ $M^{-1}\cdot c^{-1}$) и медленный $K=5\cdot10^{10}$ $M^{-1}\times$ $\times c^{-1}$). Кинетика образования возбужденных молекул дифенилантрацена при радиолизе кумола качественно не изменяется при понижении температуры. Эксперименты, проведенные при низких температурах в присутствии CCl_4 и $CHCl_3$ указывают на изменение механизма образования возбужденных молекул дифенилантрацена при радиолизе толуола. Одной из главных причин, приводящей к изменению образования возбужденного дифенилантрацена, является, по мнению авторов работы [38], образование молекулярных агрегатов в толуоле при охлаждении. Прямым указанием на их возникновение является аномально высокое рассеяние света. Предполагается, что в результате образования агрегатов существенно увеличивается подвижность дырок в толуоле, это приводит к включению второго канала образования возбужденных молекул дифенилантрацена, а именно протеканию реакции нейтрализации положительного иона дифенилантрацена электронами или отрицательными ионами дифенилантрацена. В результате скорость образования возбужденных молекул дифенилантрацена существенно увеличивается.

Физические свойства смеси дифенилантрацена и кумола при охлаждении не изменяются (эксперименты по рассеянию света).

Это качественно подтверждает предположение о важной роли агрегатов в процессах передачи энергии при радиолизе толуола. Участие заряженных частиц в образовании радикалов и стабильных продуктов радиолиза в настоящее время не установлено. Вероятно, в ряде случаев рассеивание энергии путем столкновений и высвечивания приводит к стабилизации ароматических углеводородов.

11.2. РАДИКАЛЫ ПРИ РАДИОЛИЗЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Данные о составе и выходах радикалов, образующихся при радиолизе ароматических соединений, скудны. Определения выходов радикалов с использованием акцепторов часто приводят к заниженным значениям выходов, так как возникающие при радиолизе радикалы легко присоединяются к бензольному кольцу. При определении выхода радикалов с помощью иода наблюдается длительный пост-эффект. Дифенилпикрилгидразил (ДФПГ) приводит к дополнительному образованию бифенила. ДФПГ и I_2 являются акцепторами не только радикалов, но и возбуждения. Выходы радикалов, измеренные методом акцептора, для бензола лежат в интервале 0,7—0,9 радик/100 эВ [39, 40]. Методом ЭПР в замороженном бензоле были обнаружены циклогексадиенильные и фенильные радикалы [39]. Методом спиновых ловушек определен состав радикалов, образующихся при радиолизе в жидкой фазе, и значения радиационно-химических выходов.

При радиолизе бензола в присутствии нитрозодурола был идентифицирован фенильный радикал, а при радиолизе толуола — фенильный и бензильный радикалы [41]. В работе [42] речь идет об идентификации в бензоле фенильных и циклогексадиенильных радикалов. Суммарный выход радикалов составляет 0,05±0,01 радик/100 эВ. Однако вопрос об образовании радикала $\dot{C}_6H_7$ остается в настоящее время открытым, так как в качестве спиновой ловушки был использован 2, 4, 6-три-*трет*-бутилнитрозобензол (БНБ). В сообщении [43] приводятся аргументы в пользу того, что спектр нужно связывать не с образованием аддукта $\dot{C}_6H_7$ с БНБ, а с продуктами разрушения спиновой ловушки. С помощью нитрозодуррола (НД) [44] и фенилбутилнитрона (ФБН) [45] определены выходы фенильных радикалов в бензоле при 20° С: $G(\dot{C}_6H_5)=0{,}05$—0,06 радик/100 эВ. Суммарный выход радикалов в присутствии O_2 равен 1,5 радик/100 эВ [46]. В ароматических углеводородах спиновые ловушки — *трет*-нитрозобутан (ТНБ) и ФБН — не только захватывают радикалы, но и участвуют в параллельных процессах [44, 45]. Выходы радикалов, прореагировавших с ФБН, увеличиваются при облучении на свету, а также в присутствии O_2. При концентрациях ФБН выше 0,1 М предполагают реакцию ФБН с положительными ионами [46], а также вторичные реакции, приводящие к завышению выхода аддуктов [45].

При передаче возбуждения к ТНБ образуется стабильный радикал *трет*-$Bu_2N\dot{O}$, выход которого составляет 99% от суммарного выхода радикалов, уловленных ТНБ. По образованию *трет*-$Bu_2N\dot{O}$ в бензоле и толуоле определен выход возбужденных молекул (вероятно, триплетов): $G(\mathrm{Ar\,H^*})=2,5\pm0,5$ мол/100 эВ [47].

Исследование состава радикалов, образующихся при жидкофазном радиолизе толуола, было проведено методом импульсного радиолиза с оптической регистрацией в микросекундном диапазоне [48]. Показано существование поглощения в области 250—400 нм с максимумами при 305 и 317 нм. Спектр связан с бензильным радикалом. Определен выход радикалов: $G=0,4\pm$ $\pm0,1$ радик/100 эВ. Константа скорости гибели радикалов при 20°C равна $K=(6,8\pm0,8)\cdot10^9 M^{-1}\cdot c^{-1}$. Энергия активации гибели в интервале температур 298—363 K составляет $E=8,8\pm$ $\pm1,7$ кДж/моль.

В работе [49] определена константа гибели бензильных радикалов в циклогексане, она равна $(3,6\pm0,2)\cdot10^9 M^{-1}\cdot c^{-1}$. Спектроскопическое исследование фенилциклогексадиенильных радикалов в облученном кристалле бифенила при 4,2 K после облучения пучком электронов показало, что существуют четыре аддукта атомов H к молекуле бифенила [50].

11.3. РАДИОЛИЗ БЕНЗОЛА

В отличие от процесса радиолиза предельных углеводородов радиолиз ароматических углеводородов характеризуется малым образованием газообразных продуктов. Особенно это относится к бензолу. При радиолизе жидкого бензола выход водорода равен 0,039 мол/100 эВ, кроме водорода образуется ацетилен с выходом 0,020 мол/100 эВ [51]. В работе [52] приводятся значения выходов водорода и ацетилена, равные 0,036 и 0,024 мол/100 эВ соответственно. При радиолизе твердого бензола (160 K) выходы газообразных продуктов еще ниже: $G(H_2)=0,0085$, $G(CH_4)=$ $=0,008$, $G(C_2H_2)=0,0016$ мол/100 эВ [53]. Из табл. 11.2 следует, что, в отличие от газообразных продуктов, выход тяжелых продуктов, и особенно полимеров, значителен.

О радиационной устойчивости бензола нужно судить по совокупности всех превращений в молекуле. В связи с этим представляют интерес данные по радиолизу дейтерированного бензола. При радиолизе C_6D_6 в жидком состоянии образуется молекулярный дейтерий ($G=0,017$) и дейтерированный ацетилен ($G=$ $=0,0133$) [59]. Выход молекулярного дейтерия оказался ниже, чем выход водорода в случае облучения обычного бензола. Это обусловлено большей стабильностью молекулы C_6D_6, обладающей более низким нулевым энергетическим уровнем. Выход дейтерированного ацетилена практически не отличается от выхода ацетилена при облучении обычного бензола, и, таким образом, здесь величина нулевой энергии молекулы не играет существенной роли. Полученные результаты истолкованы в свете предположений о

Таблица 11.2

Выходы тяжелых продуктов радиолиза бензола

Продукт	G, мол/100 эВ
1,3-Циклогексадиен	0,0075 [54], 0,009 [55, 56], 0,006 [55]
1,4-Циклогексадиен	0,020 [54], 0,022 [55, 56], 0,017 [55]
Бифенил	0,065 [55], 0,038 [55], 0,046 [56]
5-Фенил-1,4-циклогексадиен	0,021 [55], 0,010 [55], 0,037 [56]
5-Фенил-1,3-циклогексадиен	0,045 [55], 0,010 [55], 0,021 [56]
Бициклогексадиен	0,020 [56]
Полимеры*	0,76 [57], 0,75 [58], 1,05 [55]; 0,78 [55], 1,120 [56]

* Выход полимера рассчитан по числу молекул бензола, потраченных на образование продукта.

подобии этих реакций с теми, которые протекают в газовой фазе. Кроме продуктов однородного изотопного состава при облучении смесей бензола и дейтерированного бензола образуются также HD и C_2HD, что позволяет сделать вывод, что продукты радиолиза возникают не только за счет мономолекулярных процессов [59].

Таблица 11.3

Влияние закиси азота на выходы фенола и бифенила при радиолизе бензола (комнатная температура) [10]

N_2O, М	Выход, мол/100 эВ	
	фенола	бифенила
0	0,0	0,08
0,366	1,50	0,51
0,568	1,48	0,33
0,753	2,10	0,57
0,955	1,82	0,42
1,15	2,00	0,47
1,70	2,46	0,68
2,09	2,56	0,63
3,37	3,96	0,91
4,52	4,00	0,99

Как уже упоминалось, основным продуктом радиолиза бензола является «полимер». Он представляет собой вязкое жидкое вещество желтого цвета [58, 60], молекулы которого содержат ароматические и алифатические двойные связи. Соотношение атомов водорода и углерода колеблется в нем от 1,0 до 1,06, а средняя молекулярная масса возрастает с увеличением дозы облучения, достигая ~430 при значениях последней около 10^7 Гр [58]. Это вещество является сложной смесью, в которой приблизительно 10% составляет бифенил. Обнаружены в ней также фенилциклогексадиен и фенилциклогексен. Среди продуктов большой молекулярной массы содержатся терфенилы. Соединения с нециклическими заместителями среди тяжелых продуктов обнаружить не удалось.

Рассмотрим роль заряженных частиц при радиолизе бензола. Выход свободных ионов при радиолизе бензола низок, т. е. примерно в 3 раза ниже, чем в циклогексане. Выход ион-электронных пар, рассчитанный Затонским и сотр. [61] из данных [10] по радиолизу бензола в присутствии закиси азота, составляет

3,4 и. п/100 эВ. Бензол является, хотя и слабым, но акцептором электронов. (В растворе *н*-гексана константа скорости взаимодействия бензола с электроном $<10^8 M^{-1}\cdot c^{-1}$ [26].)

Как уже упоминалось, выход водорода при радиолизе бензола мал. $G(H_2)$ не зависит от присутствия акцептора электронов — закиси азота [24]. Следовательно, электроны не являются предшественниками водорода. Так как закись азота оказывает влияние на выход бифенила [10, 24], то можно считать, что предшественниками тяжелых продуктов являются заряженные частицы. В присутствии N_2O также происходит образование фенола. В табл. 11.3 приведены данные по влиянию закиси азота на выходы фенола и бифенила. Для объяснения происходящих изменений в системе принята следующая схема. Возникающие при действии излучения электроны взаимодействуют с N_2O и бензолом:

$$\bar{e}+N_2O \rightarrow N_2+O^-, \qquad (11.1)$$

$$\bar{e}+C_6H_6 \rightarrow C_6H_6^{\cdot -}. \qquad (11.2)$$

Ион кислорода, участвуя в дальнейших реакциях, приводит к образованию фенола:

$$O^-+C_6H_6 \rightarrow C_6H_6O^-, \qquad (11.3)$$

$$C_6H_6O^{\cdot -}+N_2O \rightarrow N_2+C_6H_6O_2^{\cdot -}, \qquad (11.4)$$

$$C_6H_6O_2^{\cdot -}+C_6H_6^{\cdot +} \rightarrow C_6H_6\dot{O}+C_6H_5OH, \qquad (11.5)$$

$$O^- \rightarrow \text{продукты}. \qquad (11.6)$$

Наряду с этими реакциями происходят реакции, в результате которых возникает бифенил:

$$C_6H_6^{\cdot +}+O^- \rightarrow OH+\dot{C}_6H_5, \qquad (11.7)$$

$$C_6H_6+OH \rightarrow H_2O+\dot{C}_6H_5, \qquad (11.8)$$

$$2\dot{C}_6H_5 \rightarrow C_6H_5C_6H_5. \qquad (11.9)$$

Радикалы $C_6H_6\dot{O}$ превращаются, по мнению авторов работы [10], в полимеры. Расчет выхода электронов при радиолизе бензола в работе [61] проведен на основании схемы рассмотренных реакций. Зависимость выхода азота при радиолизе растворов закиси азота в бензоле описывается выражением

$$G(N_2)=\frac{2G_{и.п}}{1+\frac{\varkappa[B]}{[N_2O]}},$$

где $[B]$ и $[N_2O]$ — концентрации бензола и закиси азота;

$$\varkappa=\frac{1/\tau\,[B]+K_2}{K_1}$$ ($1/\tau$ — время жизни ион-электронных пар);

K_1 и K_2 — константы скоростей реакций (11.1) и (11.2). В случае радиолиза N_2O в бензоле $\varkappa=0,08$. На рис. 11.1 приведена зависимость обратных значений выхода азота при радиолизе растворов, содержащих выше 0,6 *M* N_2O, от обратных концентраций закиси азота. Так как зависимость линейна, то из отсечения по оси выхода N_2 можно определить выход ион-электронных пар в бензоле, $G=3,4$ и. п/100 эВ.

Роль возбужденных молекул в образовании конечных стабильных продуктов радиолиза не ясна. Прямые экспериментальные данные отсутствуют. Можно оценить энергию возбуждения, получаемую молекулой бензола в процессе ион-электронной нейтрализации. Первый потенциал ионизации бензола в газовой фазе равен 9,24 эВ [62], а в жидкой — 7,1 эВ [13]. Потеря энергии на преодоление кулоновского поля составляет ~1,5 эВ. Таким образом, энергия возбуждения при нейтрализации положительного иона электроном может составлять 5,5—7,7 эВ. При нейтрализации положительного иона $C_6H_6^{\cdot +}$ отрицательным ионом $C_6H_6^{\cdot +}$ энергия возбуждения ниже на величину сродства к электрону иона $C_6H_6^{\cdot -}$ (на 0,54 эВ).

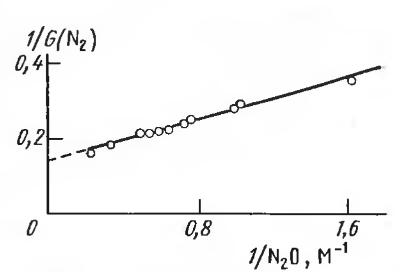


Рис. 11.1. Зависимость обратных значений выходов азота при радиолизе растворов N_2O в бензоле от обратных значений концентраций закиси азота

Исследование возбужденных состояний бензола в пикосекундной области времени показало, что первое возбужденное состояние в бензоле имеет время полураспада, равное 20 нс, и энергию возбуждения 4,7 эВ [14, 63]. Образование синглетных возбужденных состояний сопровождается превращением в эксимер:

$$B^*+B \rightleftarrows B_2^*.$$

Для ароматических молекул также характерен процесс внутримолекулярной и межмолекулярной конверсии, что приводит к переходу возбужденных молекул в низкие состояния возбуждения. В связи с этим можно полагать, что вклад процесса распада возбужденных молекул в образование радикальных и молекулярных продуктов невысок. Вероятно, предшественниками радикалов являются заряженные частицы.

Рассмотрим радикальный путь образования тяжелых продуктов при радиолизе бензола. В отсутствие добавок образование бифенила в интервале температур от 70 до 85°C характеризуется энергией активации 5,0±0,8 кДж/моль. Выход циклогексадиенов имеет такую же температурную зависимость. Выход 5-фенилциклогексадиена-1,4 не зависит от температуры [55, 58]. Процесс отрыва атома водорода от молекулы бензола требует высокой энергии активации $E_{акт}=63$ кДж/моль и поэтому не может протекать при низких температурах:

$$C_6H_6 \rightsquigarrow \dot{C}_6H_5 + H, \quad (11.10)$$

$$H + C_6H_6 \rightarrow H_2 + \dot{C}_6H_5. \quad (11.11)$$

С другой стороны, реакции присоединения атомов водорода и фенильных радикалов к молекуле бензола происходят с выделением тепла:

$$H + C_6H_6 \rightarrow \dot{C}_6H_7, \quad (11.12)$$

$$\dot{C}_6H_5 + C_6H_6 \rightarrow \dot{C}_{12}H_{11}. \quad (11.13)$$

Экзотермический эффект этих реакций равен ~13 кДж/моль. Константа скорости присоединения атомов водорода к бензолу составляет $1{,}8 \cdot 10^8$, к толуолу — $2{,}9 \cdot 10^8 M^{-1} \cdot c^{-1}$, а отрыв атома водорода от ядра происходит с константой скорости не более $1 \cdot 10^7 M^{-1} \cdot c^{-1}$. Значения констант получены при условии, что $K(H + C_6H_{14}) = 4{,}9 \cdot 10^6 M^{-1} \cdot c^{-1}$. Циклогексадиенильные радикалы $\dot{C}_6H_7$ [56] участвуют в дальнейших реакциях:

$$\dot{C}_6H_7 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_8 + \dot{C}_6H_5, \quad (11.14)$$

$$2\dot{C}_6H_7 \rightarrow C_{12}H_{14}, \quad (11.15)$$

$$\dot{C}_6H_7 + \dot{C}_{12}H_{11} \rightarrow C_6H_8 + C_{12}H_{10}, \quad (11.16)$$

$$\dot{C}_6H_7 + \dot{C}_{12}H_{11} \rightarrow C_{18}H_{18}. \quad (11.17)$$

Как указывалось ранее, реакция (11.14) маловероятна. Реакция (11.16) экзотермична. Теплота реакции равна 37,7 кДж/моль. Радикалы $\dot{C}_{12}H_{11}$ могут участвовать в дальнейших реакциях, приводящих к образованию димеров и тетрамеров:

$$2\dot{C}_{12}H_{11} \rightarrow C_{12}H_{10} + C_{12}H_{12}, \quad (11.18)$$

$$2\dot{C}_{12}H_{11} \rightarrow C_{24}H_{22}. \quad (11.19)$$

Рассмотренный радикальный механизм процесса не исключает возможности образования димеров и полимеров с участием положительно заряженных ионов. Крох и сотр. [64—66] изучили продукты превращения замещенных бензолов, образующиеся при γ-радиолизе и УФ-фотолизе растворов воды, содержащей тритий, в бензоле и определили влияние акцепторов электронов и радикалов на выходы продуктов. Полученные результаты указывают на возможность ионного механизма. Этот вывод сделан на основании продуктов, содержащих тритий, с выходом $G = 0{,}077$, который сравним со значением выхода свободных ионов $G_{с.п} = 0{,}081$ [10]. Изучение α-радиолиза, проведенного с изотопом ^{210}Po, показало, что в этом случае эффективность акцептирования ионов значительно ниже из-за эффективной ионной рекомбинации. Выходы продуктов превращения бензола, содержащих тритий, при α-радиолизе значительно ниже, чем выходы продуктов при γ-радиолизе [23].

При высоких температурах начинает эффективно протекать реакция отрыва атома водорода от молекулы бензола (реакция (11.12)). Выходы водорода и бифенила возрастают, выход распада молекул бензола с разрывом С—С-связи уменьшается (табл. 11.4). Термический эффект разрушения бензола при указанных температурах составляет менее 2%.

Таблица 11.4

Влияние температуры на выход продуктов радиолиза бензола [1]

Температура, °C	Плотность, г/мл	Выход, мол/100 эВ				
		H_2	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	бифенила
200	0,167	0,400	0,208	0,020	0,006	0,77
350	0,163	1,05	0,025	0,044	0,061	1,25
390	0,161	2,87	0,01	0,00	0,114	3,70

Таким образом, радиационная устойчивость бензола и его гомологов связана с условиями проведения радиолиза. При комнатной температуре и температурах не выше 100°С устойчивость этих соединений связана с быстрым образованием возбужденных молекул и рассеиванием энергии возбуждения. Определенную роль играют и реакции присоединения атомов водорода к бензольному кольцу.

11.4. РАДИОЛИЗ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

При радиолизе алкилароматических углеводородов выход газообразных продуктов радиолиза выше, чем при радиолизе бензола. Выходы возрастают с длиной боковой цепи. В табл. 11.5 приведены значения выходов водорода для различных алкилбензолов. При радиолизе в жидкой фазе выход водорода не зависит от дозы, мощности дозы, акцепторов радикалов и температуры, но возрастает с повышением ЛПЭ. Например, для толуола $G(H_2)$ при α-радиолизе в пять раз выше, чем при γ-радиолизе [67].

Выходы водорода возрастают с ростом длины боковой цепи. Из соединений с разветвленной боковой цепью выход H_2 ниже, чем из углеводородов с нормальной углеродной боковой цепью (*н*-пропилбензол, изопропилбензол, *н*-бутилбензол, изобутилбензол, *трет*-бутилбензол).

Из данных работы [76], в которой изучали радиолиз толуола в жидкой фазе, полностью и частично дейтерированного, а также смеси с молярным соотношением 1 : 1, следует, что 82% водорода, получающегося из боковой цепи, образуется в результате радикальных процессов. Водород, образующийся из кольца, возникает как в результате мономолекулярного (38%), так и бимолекуляр-

Таблица 11.5

Выходы водорода из алкилбензолов (γ-излучение ^{60}Co) при 30° С

Углеводород	G, мол/100 эВ
Толуол	0,14 [68], 0,13 [69], 0,12 [52]
о-Ксилол	0,235 [68], 0,18 [2]
м-Ксилол	0,184 [68]
п-Ксилол	0,209 [68]
Этилбензол	0,158 [68], 0,176 [69]
н-Пропилбензол	0,23 [71]
Изопропилбензол	0,179 [72]
о-Этилтолуол	0,266 [73]
м-Этилтолуол	0,207 [73]
п-Этилтолуол	0,210 [73]
1,3,6-Триметилбензол	0,24 [69]
н-Бутилбензол	0,27 [71]
Изобутилбензол	0,25 [74], 0,16 [74], 0,205 [75]
Втор-Бутилбензол	0,22 [74], 0,179 [75]
Трет-Бутилбензол	0,14 [74], 0,099 [75]
н-Амилбензол	0,34 [71]
Гексилбензол	0,40 [71]
Гексаметилбензол	0,43 [71] (173° С)
Гептилбензол	0,42 [71]
Октилбензол	0,48 [71]
Нонилбензол	0,59 [71]
Додецилбензол	0,67 [71]
Тридецилбензол	0,75 [71]
Гептадецилбензол	0,95 [71]

ного процесса (~62%). Ингалс [76] считает, что весь водород образуется в результате радикальных реакций. Независимость его выхода от добавки акцепторов радикалов и температуры он связывает с тем, что в реакциях участвуют горячие атомы, т. е., что реакции происходят в так называемых «термических клиньях» [77]. Бубен и Чхеидзе [78] методом ЭПР обнаружили образование радикалов $C_6H_5\dot{R}'$ и $\dot{C}_6H_6R$ при радиолизе твердых толуола, тетрабутилбензола, 1, 3, 5-триметилбензола. В случае толуола около 30% составляют радикалы $\dot{C}_6H_6CH_3$. Эти результаты указывают на важную роль реакций присоединения атомов водорода при радиолизе алкилбензолов:

$$C_6H_5R \rightsquigarrow \begin{cases} \rightarrow H + \dot{C}_6H_4R, & (11.20) \\ \rightarrow H + C_6H_5\dot{R}', & (11.21) \end{cases}$$

$$H + C_6H_5R - \begin{cases} \rightarrow \dot{C}_6H_6R, & (11.22) \\ \rightarrow C_6H_5\dot{R}' + H_2, & (11.23) \\ \rightarrow C_6H_4R + H_2. & (11.24) \end{cases}$$

Таблица 11.6

Выходы продуктов радиолиза из алкилбензолов (γ-излучение ^{60}Co)

Продукт радиолиза	Углеводород										
	Толуол, 312 К [68]	*о*-Ксилол 303 К [2]	*м*-Ксилол, 293 К [70]	*п*-Ксилол, 293 К [70]	Этилбензол, 303 К [70]	*н*-Пропилбензол, 303 К [74]	Изопропилбензол, 303 К [72]	*н*-Бутилбензол, 303 К [74]	Изобутилбензол, 303 К [74]	*втор*-Бутилбензол, 303 К [74]	*трет*-Бутилбензол, 303 К [74]
Метан	0,012	0,025	0,0142	0,0144	0,026	0,014	0,090	0,015	0,054	0,041	0,076
Этан	0,0003	0,0002		0,0001	0,0021	0,070	0,002	0,026	0,002	0,101	0,007
Этилен		0,0004		0,0002	0,0071	0,092	0,002	0,057	0,003	0,117	0,004
Ацетилен	0,002	0,0028		0,0033	0,0057	0,007	0,004	0,005	0,007	0,008	0,002
Пропан+пропилен						0,019	0,021	0,146	0,303	0,020	0,115
Бутан+бутилен							0,05	0,018	0,031	0,072	0,110
Бензол	0,0188	0,001	<0,05	<0,02	0,016			0,018	0,013	0,037	0,012
Толуол		0,031	<0,05	0,014	0,018			0,019	0,028		
Этилбензол	0,0012	<0,0003			<0,002			0,023		0,010	
о-Ксилол	0,0009										
м-Ксилол	0,0015	0,012									
п-Ксилол	0,001	0,070									
Метилциклогексадиен	0,062										
Диметилциклогексен, Метилциклогексен	0,013										
Бензоциклобутен		0,002									
о-, *м*-, *п*-Этилтолуол		0,0028									
Триметилбензол		0,092									
Пропилбензол											
Радикал	2,40 [81]	2,45 [81]			2,82 [81]		1,8				
Полимер	1,28 [69]	1,44	0,99	1,10	1,60 [82]						

Анализ спектров ЭПР и изотопного состава водородов, образующегося при радиолизе $C_6H_5CH_3$ и $C_6D_5CH_3$, показал, что атомы водорода, возникшие в результате разрыва С—Н-связи кольца, присоединяются к фенильному кольцу другой молекулы с высокой вероятностью. Другие атомы Н, которые, вероятно, более реакционноспособны (из-за различной энергии диссоциации), образуются из метильных групп, приводят к образованию водорода за счет отрыва Н-атома. При радиолизе толуола, изопропилбензола, *о*-, *м*- и *п*-ксилолов, этилбензола и *н*-, *изо*-, *втор*- и *трет*-бутилбензолов (табл. 11.6) в жидкой фазе среди газообразных углеводородов обнаружены метан (главный продукт), этан, этилен, ацетилен, пропан, пропилен, бутан, бутилен в зависимости от боковой цепи. Исключение составляют бутилбензолы, для которых характерно образование газообразных углеводородов за счет разрыва С—С-связи в β-положении по отношению к кольцу [74, 75, 79].

Выход ацетилена на порядок выше, чем из бензола. При добавке акцепторов радикалов в толуол, ксилол или этилбензол выход ацетилена остается без изменений, в то время как выход метана уменьшается до одной трети от начальной величины. С повышением температуры выход ацетилена не изменяется, в то время как общий выход метана возрастает, хотя неакцептируемый метан не изменяется [68, 80].

Исследования с акцепторами радикалов, а также данные с частично дейтерированным толуолом показали, что по крайней мере 80% метана образуется по радикальному пути:

$$C_6H_5CH_3 \rightsquigarrow \dot{C}H_3 + \dot{C}_6H_5, \qquad (11.25)$$

$$\dot{C}H_3 + C_6H_5CH_3 \rightarrow CH_4 + C_6H_5\dot{C}H_2. \qquad (11.26)$$

Методом спиновых ловушек установлено, что при радиолизе толуола наряду с бензильными радикалами происходит образование фенильных радикалов [42]. Отсутствие этана среди продуктов говорит о том, что метильные радикалы не рекомбинируют друг с другом. При радиолизе жидкого толуола также образуются гидрированные продукты, такие, как метилциклогексадиен и метилциклогексен [68]. При радиолизе толуола и изопропилбензола определен только один продукт деалкилирования — бензол [68, 72]. Величина выхода бензола значительно ниже, чем метана. При радиолизе ксилола и этилбензола образуются толуол и бензол, их выходы равны выходу акцептируемого метана [70].

Среди продуктов радиолиза обнаружены углеводороды, соответствующие замещению атомов водорода метильными группами как в ядро, так и в боковую цепь. Процесс изомеризации под действием излучения происходит с очень низкой эффективностью. Состав димеров подробно изучен только при радиолизе толуола (табл. 11.7). Общий выход димеров около 0,2 мол/100 эВ [68]. Димеры представлены соединениями с частично гидрированными кольцами. Выход дибензила самый высокий, а изомеров диметилбифенилов и бензилметилциклогексадиенов значительно ниже. При добавке акцепторов радикалов выход дибензила понижается до 5% от начальной величины, в то время как диметилбифенилов — много меньше, а выход метилдифенилметана остается неизменным. Продукты радиолиза с молекулярной массой, большей, чем у димеров, могут образоваться при рекомбинации двух димерных радикалов или за счет многоступенчатой реакции присоединения. Полимеры содержат циклические и ненасыщенные единицы, но не ароматические.

Таблица 11.7

Выходы димеров из толуола и этилбензола (γ-излучение ^{60}Co)

Углеводороды	Толуол		Этилбензол
	[83]	[68]	[82]
Бензилметилциклогексадиен	0,018	0,024	
Метилбифенил	0,0002	0,005	
Диметилбифенилы	0,034	0,069	
3-Метилдифенилметан	0,016	0,0097	
2-Метилдифенилметан	0,0075	0,0102	
Дибензил	0,041	0,0715	
1,3-Дифенилбутан			0,0002
1,4-Дифенилбутан			0,0001
2,3-Дифенилбутан			0,0046

Для объяснения процессов, происходящих при радиолизе толуола, этилбензола и *п*-ксилола в газовой фазе при 25°С, Ямомото и сотр. [84, 85] приняли в качестве главного иона ион $C_7H_7^+$. Они идентифицировали 3-алкилдифенилметан, который характеризуется наибольшим выходом среди димерных продуктов. Молекулярный ион, имеющий определенную внутреннюю энергию, играет важную роль в газофазном радиолизе. Он трансформируется до расширения цикла; бензильный ион реагирует с молекулами толуола, приводя к образованию метилдифенилметанов [86]. Роль заряженных частиц при радиолизе толуола и других алкилзамещенных бензолов в жидкой фазе не установлена. Однако исключить процессы с их участием невозможно, так как существование ароматических и димерных катион-радикалов было доказано методом импульсного радиолиза в растворах циклогексана.

Производные бензола с олефиновой боковой цепью изучены на примерах стирола и 1-метилстирола. Изучен главным образом процесс полимеризации. Результаты рассмотрены в монографиях Шапиро [87] и Чарльзби [88]. В зависимости от условий полимеризация может протекать по радикальному или ионному механизму.

11.5. РАДИОЛИЗ БИФЕНИЛА

Радиационное поведение бифенила подобно поведению бензола, но его радиационная стабильность выше. Исследования спектра флуоресценции жидкого бифенила, полученного при наносекундном импульсном радиолизе (100°С), показали существование по

крайней мере двух излучающих промежуточных частиц со временем жизни 11 и 31 нс [89]. При повышении температуры интенсивность первого максимума при 440 нм понижается. Авторы работы [89] связывают эту флуоресценцию с синглетным эксимером бифенила. Для спектра поглощения характерно существование максимума при ~390 нм и более слабого поглощения при 575 нм, указывающих на образование промежуточных заряженных частиц. В этой работе сделано предположение о том, что 90% ионных пар рекомбинируют за время менее, чем 10 нс. Нейтрализация ионов приводит к возникновению триплетных и синглетных молекул бифенила в отношении 3 : 1. Образование заряженных частиц и возбужденных состояний бифенила в углеводородных растворах рассмотрено в третьей и четвертой главах.

Среди газообразных продуктов, образующихся при радиолизе бифенила (табл. 11.8), 90% составляют водород и ацетилен, а

Таблица 11.8

Выходы продуктов радиолиза жидкого бифенила (температура 82° С) [92]

Излучение	γ-^{60}Co	α (47,9 МэВ)
Продукты	*G*, мол/100 эВ	
Водород	0,0072	0,0188
Метан	<0,00002	0,00001
Этан	0,0001	—
Ацетилен	0,0005	0,00293
Общий газ	0,008	0,022
Фенилциклогексадиены	0,001	
Терфенил и гидрированные терфенилы	~0,004	
Кватерфенил	~0,124	
Гидрированный кватерфенил	~0,082	
Квинкифенил и гидрированный квинкифенил	~0,0005	
Гексафенил и гидрированный гексафенил	~0,004	
Полимеры	~0,226	0,358

оставшиеся 10% — главным образом ненасыщенные углеводородные газы. Величины $G(H_2)$ и $G(C_2H_2)$ не зависят от дозы и добавки акцепторов радикалов, но сильно зависят от ЛПЭ. С повышением температуры выходы повышаются не намного, а выход водорода сильно понижается при переходе к твердому состоянию (до $G(H_2)=0,0005$ [90]).

При радиолизе бифенила, по мнению Бурра и сотр. [91], образование водорода происходит по двум механизмам: в результате мономолекулярного и бимолекулярного процессов. В равномолярной смеси бифенила и бифенила-D_6 при облучении в жидкой фазе отношение выходов равно $H_2 : HD : D_2 = 60,3 : 27,6 : 12,2$. Ацетилен и другие углеводородные газы образуются за счет распада кольца. Жидкие продукты представляют собой бо́льшей частью гидрированные соединения, которые имеют низкие выходы. Кроме соединений, приведенных в табл. 11.8, получаются фенилциклогексен и изомеры циклогексилциклогексена [92]. Эти продукты возникают частично за счет разрыва кольца и частично за счет реакции бифенильных и фенилциклогексадиенильных радикалов, образующихся при распаде возбужденных молекул бифенила [93]. Большая часть полимерных продуктов при радиолизе бифенила состоит из полифенилов и гидрированных соединений, содержащих разное число фенильных колец (см. табл. 11.8).

Эти результаты показывают, что вероятность разрыва С—С-связей, входящих в кольцо, низка и что бифенильный и фенилциклогексадиенильный радикалы играют важную роль в образовании полимера. *G* (полимер) возрастает с повышением температуры и ЛПЭ.

Методом ЭПР определен выход радикалов. При 150 К $G(\dot{R})$ равен 0,045, а при 300 К $G(\dot{R})=0,015$ частиц/100 эВ [53, 94]. Для получения тяжелых продуктов принимают схему на основе радикальных реакций.

Результаты работы [95] показывают, что большая часть реакционноспособных частиц является радикалами, но часть частиц более селективна, чем свободные радикалы, по отношению к *пара*-, чем к *орто*-положению. Различные реакционноспособные промежуточные частицы, главным образом радикалы, возникают с равной вероятностью при 353 К. Однако при 573 К вероятность появления различных изомерных радикалов падает в ряду *мета*- > > *пара*- > *орто*-.

11.6. РАДИОЛИЗ ТЕРФЕНИЛОВ И ЧАСТИЧНО ГИДРИРОВАННЫХ ТЕРФЕНИЛОВ

Действие ионизирующих излучений высокой энергии на изомеры терфенила и их гидрированные производные приводит к разрушению молекул с разрывом связей С—С и С—Н. При этом наблюдаются газообразные (H_2+C_1—C_5), низкокипящие (C_6—C_{17}, НК) и высококипящие (С>18, ВК) продукты [96—104].

Изомеры терфенила относятся к числу наиболее радиационностойких органических соединений [105—108]. При облучении они дают очень небольшое количество газообразных, низкокипящих и высококипящих продуктов. В табл. 11.9 приведены значения выходов газообразных продуктов и полимеров из бифенила и изомеров терфенилов. Основными продуктами радиолиза изомеров терфенила при умеренных температурах (<620 К) являются продукты, выкипающие выше исходных углеводородов. Их выход составляет более 90% от всей массы продуктов разложения. Газообразные и низкокипящие продукты радиолиза изомеров терфенила при умеренных температурах составляют 2% [97—111]. Состав газообразных продуктов радиолиза изомеров терфенила различен, но обычно в них преобладает водород.

Таблица 11.9

Выход газов и полимеров, образующихся при радиолизе жидких бифенилов и изомеров терфенилов (300° С) [109]

Углеводороды	Электроны, 1 МэВ	n, γ-излучение	Электроны, 1 МэВ	n, γ-излучение
	газ		полимер	
Бифенил	0,021	0,112	0,36	0,82
о-Терфенил	0,023	0,080	0,18	0,36
м-Терфенил	0,015	0,069	0,21	0,58
п-Терфенил	0,015	0,062	0,18	0,47

Наряду с водородом обнаружены также метан, этан, этилен, пропан, пропилен, ацетилен и другие легкие углеводороды. Например, при радиолизе *о*-терфенила водород составляет 94,2% газообразных продуктов, в то время как метан и другие легкие углеводороды — всего лишь 5,8%. В табл. 11.10 приведен примерный

Таблица 11.10

Состав газовой фазы при радиолизе терфенилов под действием быстрых электронов [111]

Углеводороды	T, К	Состав газа, % об.			
		H_2	CH_4	$C_2 - C_3$	Бензол
о-Терфенил	300	94,2	4,2	1,6	—
м-Терфенил		88,0	6,8	4,8	0,1
п-Терфенил		92,0	2,9	1,7	0,3
о-Терфенил	620	92,7	3,9	2,4	0,2
м-Терфенил		82,0	10,1	7,2	0,3
п-Терфенил		86,1	5,3	6,2	0,5

процентный состав газообразных продуктов, образующихся из изомеров терфенила при облучении их быстрыми электронами при температурах 300 и 620 К [104].

Низкокипящие продукты радиолиза изомеров терфенила состоят в основном из бензола и бифенила [96]. Кроме бензола и бифенила в низкокипящих продуктах радиолиза изомеров терфенила были обнаружены толуол, этилбензол, ксилол и другие соединения [112].

Высококипящие продукты радиолиза изомеров терфенила представляют собой сложную смесь углеводородов типа полифенилов. Основными компонентами высококипящих продуктов радиолиза изомеров терфенила являются димеры (~80%) [111—113].

Бернс, Уайлд и Уильямс [111] при изучении радиолиза изомеров терфенила под действием быстрых электронов и смешанного излучения ядерного реактора установили, что средняя молекулярная масса выделенных высококипящих продуктов всегда, по крайней мере в два раза, выше, чем у исходного соединения. Были выделены вещества с молекулярной массой от 450 до 510 и от 760 до 825. Вещества с высокой молекулярной массой были идентифицированы как полифенилы с числом бензольных колец от восьми до девяти и алкилполифенилы. Каяма и сотр. [114], изучавшие радиолиз изомеров терфенила, получили сходные результаты. С повышением дозы при постоянной температуре и с повышением температуры при постоянной дозе выход водорода и высококипящих продуктов уменьшается, а выход осколочных углеводородов увеличивается [111]. Величина радиационно-химического изменения при данной дозе для различных изомеров терфенила различна [110, 112, 116]. В табл. 11.11 приведены значения на-

Таблица 11.11

Начальные выходы газа и высококипящих продуктов при электронном облучении терфенилов [111]

Углеводород	Температура, К	ΣG (газ)	G (ВК)*
	570	0,023	0,18
	620	0,027	0,19
	670	0,065	0,26
	570	0,015	0,21
	620	0,026	0,21
	670	0,040	0,28
	570	0,015	0,18
	620	0,022	0,18
	670	0,039	0,29

* ВК выражено числом молекул полифенила, разрушенных при поглощении 100 эВ/г.

чальных выходов газообразных и высококипящих продуктов радиолиза изомеров терфенила при различных температурах. Как видно из этих данных, *м*-терфенил более устойчив, чем *о*-терфенил, но менее устойчив, чем *п*-терфенил.

Бойд и Томлинсон [115] для объяснения радиолиза изомеров терфенила предложили схему реакций, в которых участвуют заряженные частицы и возбужденные молекулы.

В работе [116] изучали действие n, γ-излучения на изомеры терфенила. Среди терфенилов наибольшей устойчивостью обладает *п*-терфенил, а наименьшей — *о*-терфенил. Сопоставление выходов низкокипящих и высококипящих продуктов радиолиза тер-

фенила позволило заключить, что в исследуемых условиях протекают реакции с участием всех трех типов связей, а именно: связей C_{sp_2}—H, связей C_{sp_2}—C_{sp_2} бензольных колец и связей C_{sp_2}—C_{sp_2} между кольцами. Бо́льшая часть продуктов радиолиза терфенила образуется в результате разрыва связей C_{sp_2}—H. Суммарный выход низших углеводородов при радиолизе изомеров терфенила равен ~0,08, а высших — около 0,4 мол/100 эВ.

Радиолиз частично и полностью гидрированных изомеров терфенила по существу еще не изучен. В работах [96, 117—128] было показано, что при действии ионизирующих излучений на частично и полностью гидрированные изомеры терфенила, как и в случае изомеров терфенила, образуются газообразные (H_2+(C_1—C_5)), низкокипящие (C_6—C_{17}) и высококипящие ($C>18$) продукты. Однако, в отличие от изомеров терфенила, при радиолизе частично и полностью гидрированных изомеров терфенила выходы газообразных, низкокипящих и высококипящих продуктов заметно выше. Например, при радиолизе *п*-фенилциклогексилбензола радиационно-химический выход газа *G* (газ) примерно на порядок выше, чем при радиолизе *п*-терфенила. Качественный состав продуктов радиолиза изомеров терфенила и их гидратированных производных также различен. В табл. 11.12 приведены данные, иллюстрирующие влияние степени насыщения *п*-терфенила на выход газообразных и высококипящих продуктов радиолиза. Радиационная устойчивость зависит и от более тонких структурных факторов, в частности известна различная устойчивость стереоизомеров [120].

Таблица 11.12

Влияние степени насыщения терфенила на выход продуктов радиолиза

Углеводород	*G* (газ)	*G* (ВК)	Состав газа, % об.			Литературный источник
			H_2	CH_4	C_1 — C_5	
	0,15	0,18	92,8	2,4	4,8	[111]
	0,14	—	78,7	0,30	21,0	[120]
	0,15	—	86,6	0,20	13,2	[120]
	0,56	0,23	95,36	0,36	4,28	[120]
Т. пл. 533 К	3,47	2,02	98,21	0,22	1,57	[120]

В работе [129] изучали радиолиз смесей изомеров терфенила и их гидрированных производных. Было установлено, что наблюдаемый выход продуктов заметно ниже аддитивных значений. Аддитивность выхода продуктов радиолиза не соблюдается и при радиолизе частично гидрированных изомеров терфенила, если рассматривать их как эквимолекулярные смеси алициклических и ароматических углеводородов.

11.7. РАДИОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ КОЛЬЦАМИ

Среди ароматических углеводородов с конденсированными кольцами наиболее подробно изучены нафталин и его производные. Среди продуктов обнаружены в небольших количествах водород и полимеры (табл. 11.13).

Таблица 11.13

Радиационно-химические выходы продуктов, образующихся из углеводородов с конденсированными кольцами (смешанное *n*, γ-облучение, 618 К) [132].

Углеводород	*G* (газ)	*G* (—M)	$\overline{M}$ (полимер)*
	мол/100 эВ		
Нафталин	0,086	0,80	2,87
1-Метилнафталин	0,153	0,43	2,38
2-Метилнафталин	0,111	0,45	2,34
Аценафтен	0,111	0,37	2,21
Флюорен	0,092	0,24	2,41
Антрацен	0,025	0,50	2,58
Фенантрен	0,034	0,42	1,80
2-Метилфенантрен	0,068	0,33	2,22
3-Метилфенантрен	0,060	0,41	1,77
Флуорантрен	0,023	0,42	—
Пирен	0,027	0,38	—
Хризен	0,020	0,16	2,26
2,2-Бинафтил	0,031	0,28	2,24
Коронен	0,029	0,081	—

* $\overline{M}$ — средняя молекулярная масса полимеров, отнесенная к молекулярной массе исходных соединений.

На основании результатов, полученных при наносекундном импульсном радиолизе жидких растворов бензантрацена в нафталине, Холройд и сотр. [130] пришли к заключению, что определяемые синглетные и триплетные состояния являются результатом синглет-синглетного и триплет-триплетного переноса энергии от молекул нафталина. Триплетный перенос энергии является диффузионно-контролируемым процессом, а скорость передачи синглет-

ного возбуждения на порядок выше. Авторы работы [130] это явление связывают с образованием синглетного эксимера из нафталина. Вероятность образования триплетного эксимера мала [131].

Спектр флуоресценции нафталина, полученный при жидкофазном наносекундном импульсном радиолизе [106], показал образование возбужденного синглетного мономера (~365 нм) и эксимера (~500 нм). Интенсивность эмиссии, соответствующей эксимеру, уменьшается с повышением температуры. Спектр поглощения в зависимости от времени жизни соответствует двум видам частиц. Поглощение со временем полужизни 36 и 24 нс при 100 и 175°C связано с синглетом нафталина. Поглощение с $\lambda_{макс}$ при 420 нм имеет более длительное время полужизни, а именно 1,2 и 0,7 мкс при 100 и 175°C, и может быть связано с возбужденным мономерным триплетом.

Общий выход триплетов из поглощения при 420 нм равен $G=4$ частиц/100 эВ. На основании данных радиолиза нафталина, содержащего бензофенон, который тушит синглет нафталина, производя триплеты и, по-видимому, катализируя межмолекулярный перенос, Холройд и Капеллос [133] определили общий выход возбужденных молекул нафталина $G(N^T)+G(N^S)=6{,}2$. Из изменения триплетного выхода в присутствии CCl_4, который тушит синглеты нафталина, но не образует триплетов нафталина, они получили величину 0,06 для эффективности межмолекулярного переноса для 358 К. Таким образом, $G(N^T)=3{,}8$ и $G(N^S)=2{,}4$ определяют величины выходов первых триплетов и синглетов нафталина. Если принять во внимание флуоресценцию, межмолекулярный перенос, внутримолекулярную конверсию, то экспериментальные результаты приводят к эффективности, равной 82% для внутримолекулярной конверсии синглетов нафталина при 85°C.

Рекомбинация ионов играет важную роль в образовании возбужденных состояний в нафталине. В этом процессе принимают участие как отрицательные ионы $N_2^{\cdot -}$, так и положительные $N^{\cdot +}$ и $N_2^{\cdot +}$, где $N_2^{\cdot +}$ — димерный катион-радикал.

$$C_{10}H_8 \rightsquigarrow C_{10}H_8^{\cdot +} + \bar{e}, \quad (11.27)$$

$$C_{10}H_8 + \bar{e} \rightarrow C_{10}H_8^{\cdot -}, \quad (11.28)$$

$$C_{10}H_8 + C_{10}H_8^{\cdot +} \rightarrow (C_{10}H_8)_2^{\cdot +}. \quad (11.29)$$

С помощью метода ЭПР и спектров поглощения облученных γ-лучами растворов нафталина в стеклообразных углеводородах при 77 К Бадгер [134], а также Блокленхурст и Рассел [135] наблюдали ионы $C_{10}H_8^{\cdot +}$, $C_{10}H_8^{\cdot -}$ и $(C_{10}H_8)_2^{\cdot -}$. Нейтрализация положительно заряженных ионов приводит к образованию триплетных и синглетных возбужденных молекул. Исследуя радиолюминесценцию, авторы работы [135] сделали вывод, что эксимеры образуются при нейтрализации димерных катионов. Образование и реакции заряженных частиц и возбужденных состояний нафталина и других конденсированных углеводородов в углеводородных растворах рассмотрены в третьей и четвертой главах. Изучение спектров ЭПР и спектров поглощения [136—142] монокристалла нафталина, облученного рентгеновскими лучами и электронами при 77, 196 и 293 К, показало, что при 77 К образуются примерно в одинаковых концентрациях гидронафтильные и нафтильные радикалы. При 196 К отношение концентраций нафтильных и гидронафтильных радикалов ниже, чем при 77 К. При комнатной температуре были определены только гидронафтильные радикалы (в этих условиях нафтильные радикалы реагируют с молекулами нафталина, образуя димерные радикалы). При облучении кристаллических нафталина, антрацена и флуорена появляются радикальные пары при 77 К [143, 144]. Предполагают, что пара состоит из радикалов циклогексадиенильного и фенильного типов. Выход радикалов, возникающих в нафталине, облученном при 80 К, определен из спектроскопических измерений $G=0{,}017$ [145].

11.8. РАДИАЦИОННАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

π-Электронная структура бензольного кольца придает специфические свойства ароматическим соединениям. Решающую роль при радиолизе играют возбужденные состояния. Релаксация возбужденных состояний во многих случаях не приводит к химическим изменениям. Таким образом, хотя выход первичных продуктов (ионов и возбужденных молекул) почти равен таковому при радиолизе насыщенных углеводородов, ароматические углеводороды более стабильны к воздействию излучения в конденсированной фазе.

В работе [146] при исследовании безызлучательных переходов и люминесценции молекул ароматических углеводородов показано, что высокая вероятность процесса интеркомбинационной конверсии в углеводородах обязана наличию близкого по энергии к уровню $E(S_1)$ уровня $E(T_i)$. Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные по тонкоструктурным спектрам люминесценции ароматических углеводородов позволяют конкретизировать для этих молекул механизм безызлучательных переходов $S_1 \rightsquigarrow S_0$, $T_1 \rightsquigarrow S_0$ и $S_1 \rightsquigarrow T$. Эти данные можно сформулировать следующим образом:

1) при электронных переходах $S_1 \rightarrow S_0$ и $T_1 \rightarrow S_0$ не происходит заметного изменения равновесных расстояний С—Н-связей и соответствующие им колебания не проявляются в структуре спектров люминесценции;

2) заметные изменения испытывают лишь расстояния С—С-связей;

3) для ряда типичных молекул равновесные межатомные расстояния в состояниях S_1 и T одинаковы.

Относительно внутренней конверсии в работе [146] сделаны некоторые выводы. При $E \leqslant 1{,}2$ эВ роль процесса внутренней кон-

версии в дезактивации состояния S_1 несущественна, тогда как для случая $\Delta E \leqslant 1{,}2$ эВ, где $\Delta E = E(S_i) - E(T_i)$, она становится значительной и будет подавлять процесс флуоресценции. При интеркомбинационной конверсии $S_i \rightsquigarrow T$ роль возмущения выполняет спин-орбитальное взаимодействие. Константа синглет-триплетного перехода высока, и причина ее большого значения связана с особенностями расположения синглетных и триплетных термов в молекулах ароматических углеводородов.

В ряде работ сделана попытка установить корреляцию между молекулярной структурой и радиационной стабильностью ароматических соединений. Согласно Теренину [147], радиационная стабильность ароматических соединений связана с относительно низкой энергией первых уровней возбуждения и с особенным поведением электронных орбиталей, т. е. с малым изменением их геометрии при возбуждении.

Воеводский и сотр. [94, 148] исследовали радикалы, образующиеся в твердой фазе (100—160 К) при радиолизе различных неконденсированных ароматических углеводородов. Исходя из экспериментальных результатов, они провели корреляцию вероятностей диссоциации на радикалы с энергией первых уровней возбуждения молекул. Диссоциация возбужденных молекул с образованием радикалов конкурирует с процессом внутренней конверсии, которая не приводит к химическому превращению.

Спектроскопические данные показали, что конверсия из высших возбужденных состояний на первый уровень — очень быстрый процесс из-за относительно высокой плотности энергетических уровней. Конверсия с первого уровня возбуждения в основное состояние происходит значительно медленнее, так как щель между этими двумя уровнями значительно больше. Следовательно, молекулярная диссоциация из верхних возбужденных состояний незначительна по сравнению с конкурирующей очень быстрой внутренней конверсией.

Выходы радикалов, образующихся при молекулярной диссоциации, определяются вероятностью диссоциации из первых возбужденных состояний. Эта вероятность уменьшается с понижением энергии первых возбужденных уровней, являющимся следствием повышения ароматичности молекулы. Если энергия первого уровня возбуждения ниже, чем энергия диссоциации С—Н-связи, то молекулярный распад с этого уровня не происходит. Подразумевается, что в этом случае диссоциация может происходить с верхних уровней возбуждения, но с очень низкой вероятностью. В табл. 11.14 показана разность между энергиями первых уровней возбуждения и энергией диссоциации С—Н-связи ($E_1 - Д_{С-Н}$) для нескольких ароматических соединений.

Разность энергий проявляется главным образом в форме кинетической энергии атомов водорода, появляющихся при диссоциации. С уменьшением разности энергии вероятность присоединения атомов Н возрастает по сравнению с отрывом, приводящим к молекулярному водороду.

Таблица 11.14

Выходы радикалов и H_2, образующихся при радиолизе твердых ароматических углеводородов (излучение: электроны с энергией 1,6 МэВ). Данные взяты из работ [53, 145]

Углеводород	Температура, К	$G(\dot{R})$	$G(H_2)$	$G(\dot{R})/G(H_2)$	$E_1 - Д_{С-Н}$, эВ
1	2	3	4	5	6
	80	0,017			
	160	0,15	0,0085	18	0,3
—CH_3	114	0,22	0,03	7,0	0,3
—CH_3 (C_6D_5—CH_3)	137	0,11	0,014	5,5	
CH—$C_{11}H_{23}$	157	0,48	0,5	1,0	
—C_8H_{17}	156	0,37	0,23	1,6	
$H_{17}C_8$— —C_8H_7	146	0,65	0,39	1,7	
	156	0,5			
	160	0,2			
	126	0,07			
	149	0,04—0,05			
	149	0,04—0,05			
	149	0,04—0,05			—0,2
—C≡CH	143	0,08			0,1

цессом. Для того чтобы определить степень переноса энергии и относительную эффективность межмолекулярного и внутримолекулярного процессов, были определены выходы H_2, полимеров и радикалов в различных алкилбензолах и бифенилах. Значения выходов сравнивали с выходами, полученными при радиолизе соответствующих смесей алканов и ароматических углеводородов, в надежде найти корреляцию между выходами из PhR и эквимолекулярной смеси PhH+RH (где Ph — фенильный радикал). Для определения выхода H_2 из алкильной части молекулы использовали уравнение аддитивности:

$$G(H_2)_{\text{набл}} = \varepsilon_{\text{фенил}} g_{\text{фенил}}(H_2) + \varepsilon_{\text{алкил}} g_{\text{алкил}}(H_2),$$

где ε — электронная доля фенильной и алкильной частей молекулы; $g(H_2)$ — выходы водорода из фенильной и алкильной частей молекулы. Для расчета $g_{\text{алкил}}(H_2)$ принимали $g_{\text{фенил}}(H_2)$, равным выходу H_2 из бензола.

Джонс с сотр. [151] нашли, что $g_{\text{алкил}}(H_2)$ для нескольких алкилароматических соединений около 0,5 хотя для алифатических соединений $G(H_2) \approx 5$. Величина $g_{\text{алкил}}(H_2) = 0{,}5$ мол/100 эВ сохраняется до четырех атомов углерода в боковой цепи. Дальнейшее увеличение длины боковой цепи приводит к повышению $g_{\text{алкил}}(H_2)$. Однако выход $g_{\text{алкил}}(H_2)$ значительно ниже, чем выход H_2 в соответствующей алкан-бензольной смеси. Это показывает, что в алкилбензолах с боковой цепью, более длинной, чем в бутилбензоле и бутилбифениле, межмолекулярный перенос энергии играет важную роль вдобавок к внутримолекулярному переносу энергии. Вклад межмолекулярного переноса в эффект «защиты» возрастает с увеличением боковой цепи [71, 158]. Величины $G(H_2)$ для алкилароматических соединений, содержащие две отдельные фенильные группы, и величины $G(H_2)$ для алкилбифенилов показывают зависимость переноса энергии от длины боковой цепи и существование внутримолекулярного переноса энергии [126, 127, 149—151].

Из данных по выходу радикалов, определяемых с I_2 в качестве акцептора, Багдасарьян и сотр. [159] заключили, что при радиолизе октилбензола внутримолекулярный перенос более важен, чем межмолекулярный перенос.

Важность внутримолекулярного переноса также демонстрируется влиянием относительного положения фенильных и алкильных групп на величину $G(H_2)$, наблюдаемую при радиолизе алкилбензольных изомеров. $G(H_2)$ наименьший, т. е. защитный эффект наибольший, если фенильная группа находится в середине алкильной цепи [71]. Подобные результаты были получены при изучении радиолиза додецилнафталинов различной структуры [154]. При радиолизе фенилциклогексана, 1-метил-4-фенилциклогексана и 2-циклогексил-1-фенилэтана были найдены более низкие величины $G(H_2)$, чем в соответствующих алкан-бензольных смесях [160]. Эти результаты показывают значительную эффективность внутримолекулярного переноса энергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Burns W. G., Marsh W. R. — Trans. Farad. Soc., 1969, vol. 65, p. 1827.
2. Wilzbach K. E., Kaplan L. — In: Adv. Chem., Ser. 82. Washington, 1968, p. 134.
3. Klein G., Voltz R. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1975, vol. 7, p. 155.
4. Voltz R. Intern. Disc. on Progress and Problems in Contemporary Radiation Chemistry / Ed. J. Teply. Prague, 1971, vol. 1, p. 139.
5. Schwarz F. P., Mautner M. — Chem. Phys. Lett., 1982, vol. 85, p. 239.
6. Vaida V., Robin M. B., Kuebler N. A. — Chem. Phys. Lett., 1978, vol. 58, p. 557.
7. Schmidt W. F., Allen A. O. — J. Phys. Chem., 1968, vol. 72, p. 3730.
8. Schmidt W. F., Allen A. O. — J. Chem. Phys., 1970, vol. 52, p. 2345.
9. Shinsaka K., Freeman G. R. — Canad. J. Chem., 1974, vol. 52, p. 3495.
10. Hirokami S., Shishido S., Sato S. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1971, vol. 44, p. 1511.
11. Baxendale J. H., Fiti M. — J. Chem. Soc., Farad. Trans. II, 1972, vol. 68, p. 218.
12. Zarnegar B. M., Whitten D. R. — J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, p. 198.
13. Baxendale J. H., Rasburn E. J. — J. Chem. Soc., Farad. Trans. I, 1973, vol. 69, p. 771.
14. Beck G., Thomas J. K. — J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, p. 3856.
15. Golub M. A., Stephens C. L. — J. Phys. Chem., 1966, vol. 70, p. 3576.
16. Cundall R. B., Tippett W. — In: Adv. Chem., Ser. 82. Washington, 1968, p. 387.
17. Cundall R. B., Tippett W. — Trans. Farad. Soc., 1970, vol. 66, p. 350.
18. Hentz R. R., Altmiller H. G. — J. Phys. Chem., 1970, vol. 74, p. 2646.
19. Hentz R. R., Sherman W. V. — J. Phys. Chem., 1969, vol. 73, p. 2676.
20. Harata Y., Matsui M., Imamura M. et al. — Chem. Lett., 1977, N 2, p. 199.
21. West M. L., Nichols L. L. — J. Phys. Chem., 1970, vol. 74, p. 2404.
22. Horrocks A. R. — Canad. J. Chem., 1970, vol. 48, p. 1000.
23. Thomas J. K. — J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, p. 770.
24. Sato S., Hosoya K., Shishido S., Hirokami S. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1972, vol. 45, p. 2308.
25. Horrocks D. L. — J. Chem. Phys., 1970, vol. 52, p. 1566.
26. Baxendale J. H., Rasburn E. J. — J. Chem. Soc., Farad. Trans. I, 1974, vol. 70, p. 705.
27. Cooper R., Thomas J. K. — J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, p. 5097.
28. Cundall R. B., Evans G. B., Griffith P. A., Keene J. P. — J. Phys. Chem., 1968, vol. 72, p. 3871.
29. Land E. J., Swallow A. J. — Trans. Farad. Soc., 1968, vol. 64, p. 1247.
30. Schuler R. H. — Trans. Farad. Soc., 1965, vol. 61, p. 100.
31. Platzman R. Radiat. Res. / Ed. G. Silini. Amsterdam, 1967, p. 20.
32. Dainton F. S., Morrow T., Salmon G. A. — Proc. Roy. Soc., 1972, vol. A328, p. 457.
33. Dainton F. S., Morrow T., Salmon G. A. — Proc. Roy. Soc., 1972, vol. 328, p. 481.
34. Beck G., Richard J. T., Thomas J. K. — Chem. Phys. Lett., 1976, vol. 40, p. 300.
35. Beck G., Thomas J. K. — J. Chem. Soc., Farad. Trans. I, 1976, vol. 72, p. 2610.

36. Christophorou L. G., Abu-Zeid M. E., Carter J. G. — J. Chem. Phys., 1968, vol. 49, p. 3775.
37. Иванова Т. В., Мокеева Г. А., Свешников В. Ю. — Оптика и спектроскопия, 1962, т. 12, с. 586.
38. Beck G., Ding A., Thomas J. K. — J. Chem. Phys., 1979, vol. 71, p. 2611.
39. Уанье Ю. — В кн.: Углеводороды. Аспекты радиолиза. М., 1971, с. 68.
40. McLachlan A., McCarty R. L. — J. Amer. Chem. Soc., 1962, vol. 84, p. 2519.
41. Зубарев В. Е., Белевский В. Н., Заразилов А. Л. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. хим., 1978, т. 19, с. 456.
42. Белевский В. Н., Алиев А. А., Заразилов А. Л. — Химия высоких энергий, 1979, т. 13, с. 50.
43. Зубарев В. Е. — ДАН СССР, 1980, т. 253, с. 1146.
44. Зубарев В. Е., Бугаенко Л. Т. — ДАН СССР, 1978, т. 242, с. 136.
45. Зубарев В. Е., Коноплева И. В., Рисковец В. Е. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. хим., 1980, т. 21, с. 43.
46. Зубарев В. Е., Белевский В. Н., Заразилов А. Л., Алиев А. А. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. хим., 1979, т. 20, с. 445.
47. Зубарев В. Е., Белевский В. Н., Бугаенко Л. Т. — ДАН СССР, 1977, т. 232, с. 136.
48. Зимина Г. М., Ковач Л. П., Сараева В. В. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. хим., 1978, т. 19, с. 585.
49. Huggenberger C., Fischer H. — Helv. Chim. Acta, 1981, vol. 64, p. 388.
50. Makayama T., Sheng S. J. — J. Phys. Chem., 1981, vol. 85, p. 174.
51. Cherniak E. A., Collinson E., Dainton F. S. — Trans. Farad. Soc., 1964, vol. 60, p. 1408.
52. Chapiro A., Levievre G. — Radiat. Phys., Chem., 1982, vol. 19, p. 215.
53. Васильев Г. К., Чхеидзе И. И. — Кинетика и катализ, 1964, т. 5, с. 802.
54. Eberhardt M. R. — J. Phys. Chem., 1963, vol. 67, p. 2856.
55. Gäumann T. — Helv. Chim. Acta, 1963, vol. 46, p. 2873.
56. Zimmerli B., Gäumann T. — Helv. Chim. Acta, 1969, vol. 52, p. 764.
57. Manion J. P., Burton M. — J. Phys. Chem., 1962, vol. 56, p. 560.
58. Patrick W. N., Burton M. — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 2626.
59. Gordon S., Burton M. — Disc. Farad. Soc., 1952, vol. 12, p. 88.
60. Mund W., Bogaert E. — Bull. Soc. Chim. Belg., 1925, vol. 34, p. 410.
61. Затонский С. В., Рисковец В. Е., Сараева В. В. Деп. ВИНИТИ. М., 1974, № 1134—74, с. 25.
62. Потапов В. К. — Успехи химии, 1970, т. 39, с. 2078.
63. Birks J. B., Bragia C. L., Lumb M. D. — Proc. Roy. Soc., 1966, vol. A 283, p. 83.
64. Kroh J., Hankiewicz E. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1969, vol. 1, p. 451.
65. Kroh J., Hankiewicz E. — Chem. Phys. Lett., 1968, vol. 1, p. 542.
66. Kroh J., Burzynska E. — Radiochem., Radioanal. Lett., 1970, vol. 4, p. 119.
67. Hoigne J., Burns W. G., Marsh W. R., Gäumann T. — Helv. Chim. Acta, 1964, vol. 47, p. 247.
68. Weiss J., Collins C. H. — Radiat. Res., 1966, vol. 29, p. 1.
69. Hentz R. R., Burton M. — J. Amer. Chem. Soc., 1951, vol. 73, p. 532.
70. Verdin D. — J. Phys. Chem., 1963, vol. 67, p. 1263.
71. Zeman A., Heusinger H. — Radiochim. Acta, 1967, vol. 8, p. 149.
72. Hentz R. R. — J. Phys. Chem., 1962, vol. 66, p. 1622.

73. Weiss J., Rao H. M. — Radiat. Res., 1967, vol. 32, p. 309.
74. Kollár J., Földiák G., Wojnárovits L. — Radiochem., Radioanal. Lett., 1977, vol. 31, p. 147.
75. Duvall J. J., Jensen H. B. — Radiat. Res., 1977, vol. 70, p. 248.
76. Ingalls R. B. — J. Phys. Chem., 1961, vol. 65, p. 1605.
77. Ingalls R. B., Spiegler P., Norman A. — J. Chem. Phys., 1964, vol. 41, p. 837.
78. Бубен Н. Ю., Чхеидзе И. И. — Ж. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 1966, т. 11, с. 228.
79. Földiák G. — Radiat. Phys. Chem., 1978, vol. 11, p. 267.
80. Hoigné J., Gäumann T. — Helv. Chim. Acta, 1963, vol. 46, p. 365.
81. Weber E. N., Forsyth P. F., Schuler R. H. — Radiat. Res., 1955, vol. 3, p. 68.
82. Hofer H., Heusinger H. — Z. Phys. Chem., 1970, vol. 69, p. 47.
83. Hoigné J., Gäumann T. — Helv. Chim. Acta, 1961, vol. 44, p. 2141.
84. Yamamoto Y., Takamuku S., Sakurai H. — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 7192.
85. Yamamoto Y., Takamuku S., Sakurai H. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1971, vol. 44, p. 574.
86. Yamamoto Y., Takamuku S., Sakurai H. — J. Amer. Chem. Soc., 1972, vol. 94, p. 661.
87. Chapiro A. Radiation Chemistry of Polymeric System. New York—London, 1962.
88. Charlesby A. Atomic Radiation and Polymers. London, 1960.
89. Theard L. M., Peterson F. C., Holroyd R. A. — J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, p. 4126.
90. Scarborough J. M., Burr J. G. — J. Chem. Phys., 1962, vol. 37, p. 1890.
91. Burr J. G., Scarborough J. M., Strong J. D. et al. — Nucl. Sci. Energ., 1961, vol. 11, p. 218.
92. Sweeney M. A., Holl K. L., Bolt R. O. — J. Phys. Chem., 1967, vol. 71, p. 1564.
93. Campbell D., Symons M. C. R., Verma G. S. P. — J. Chem. Soc., 1969, A, p. 2480.
94. Воеводский В. В., Молин Ю. Н. — Radiat. Res., 1962, vol. 17, p. 366.
95. Hutchinson W. M., Hudsen P. S., Doss R. C. — J. Amer. Chem. Soc., 1963, vol. 85, p. 3358.
96. Алексенко Ю. Н., Бродский А. М., Лавровский К. П., Храмченков В. А. — В кн.: Исследование по применению теплоносителей, замедлителей в энергетических реакторах. М., 1964, с. 16.
97. Boyd A. W. — J. Nucl. Mater., 1963, vol. 9, p. 1.
98. Кэролл Дж., Болт Р., Триллинг Ч. — В кн.: Действие радиации на органические материалы. (Пер. с англ. под ред. В. Л. Карпова). М., 1965, с. 262.
99. Флоренцев М. М. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. М., 1967.
100. Proksch E. — Atomkernenergie, 1966, vol. 11, p. 163.
101. Чечеткин А. В. Высокотемпературные теплоносители. М., 1971. 239 с.
102. Вукалович М. П., Бабиков Ю. М., Рассказов Д. С. Теплофизические свойства органических теплоносителей. М., 1970.
103. Бабиков Ю. М., Рассказов Д. С. Органические и кремнийорганические теплоносители. М., 1975. 272 с.
104. Улыбин С. А. Высокотемпературные теплоносители. М., 1966. 272 с.
105. De Halas D. R. Pyrolytic and radiolytic decomposition of organic reactor coolant. USAEC Report H. W. — 53728, 1958.
106. Сироткин А. — Атомная энергия, 1959, т. 6, с. 682.
107. Scola D. A., Adams J. C. — Ind. and Eng. Res. and Develop., 1971, vol. 10, p. 417.

108. De Halas D. R. Proc. Second Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy. Genewa, 1959, vol. 29, p. 287.
109. Burns W. G. VI Rassegna Internazionale Electronica e Nucleare. Roma, 1959, p. 99.
110. Colichman E. L., Fish R. F. — Nucleonics, 1957, vol. 15, p. 72.
111. Бернс, Уайлд, Уильямс. Тр. II Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1959, т. 5, с. 661.
112. Cercke R. H. J. Atomic Intern. USY Report NAA—SR—5688, 1960.
113. Севостьянов Ю. Г., Буланов Л. А., Смирнов-Аверин А. П. и др. — Атомная энергия, 1963, т. 14, с. 555.
114. Kōyama H., Tsuchihashi G., Danno A. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1962, vol. 35, p. 696.
115. Boyd A. W., Tomlinson M. — Canad. J. Chem., 1968, vol. 46, p. 3129.
116. Лавровский К. П., Процидим П. С., Титов В. Б. — ДАН СССР, 1970, т. 191, с. 1066.
117. Барони Е. Е., Барабадзе К. В., Елнстратов Н. П. и др. — Химия высоких энергнй, 1968, т. 2, с. 239.
118. Флоренцев М. М., Алексенко Ю. Н., Бродскнй А. М. — Химня высокнх энергий, 1967, т. 1, с. 459.
119. Храмченков В. А., Чхендзе И. И., Алексенко Ю. Н., Бубен Н. Я. — Атомная энергия, 1967, т. 22, с. 27.
120. Geis M., Kiss I., Roder M. Hungarian Akademie of Science. Central Research Institute for Physics. Budapest, KFLI 5/1966, 14 p.
121. Tomlinson M., Smee J. L., Winters E. B., Arneson M. C. — Nucl. Sci., Eng., 1966, vol. 20, p. 547.
122. Tomlinson M., Tymko R. R., Wuschke D. — Nucl. Sci. and Eng., 1967, vol. 30, p. 14.
123. Tomlinson M., Boyd A. W., Hatcher S. R. The radiation and thermal decomposition of terphenyls and hydroterphenyls, AECL — 2641, 1966.
124. Barrera P. R., Manero R. J. 3-rd Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic. Energy. 1964, Preprint, N 490.
125. Cambell W. M. et al. 3-rd Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic. Energy. 1964, Preprint, N 15.
126. McEwen M., Wiederhold E. M. — Chem. Engng. Progr., Sumos Ser., 1959, vol. 55, p. 9.
127. Mooradian A. J. et al. Current Status of Canadian organic reactor technology, AECL—2949, 1967, p. 1.
128. Хейдт Я., Киш М., Родер М. Получение и стереохимня гндротерфенилов. Сообщ. центр. нн-та физ. исслед. Будапешт, 1965. 17 с.
129. Процидим П. С., Лавровский К. П., Макаров Д. В. и др.— Нефтехимия, 1970, т. 10, с. 376.
130. Holroyd R. A., Theard L. M., Peterson F. C. — J. Phys. Chem., 1970, vol. 74, p. 1895.
131. Chandross E. A., Dempster C. J. — J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 92, p. 704.
132. Proksch E. — Atomkernenergie, 1968, vol. 13, p. 294.
133. Holroyd R. A., Capellos C. — J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, p. 2485.
134. Badger B., Brocklenhurst B. — Nature, 1968, vol. 219, p. 263.
135. Brocklenhurst B., Russel R. D. — Trans. Farad. Soc., 1969, vol. 65, p. 2159.
136. Okubo T., Iton N., Suita T. — Mol. Cryst., Liq. Cryst., 1969, vol. 6, p. 227.
137. Iton N., Okubo T. — Mol. Cryst., Liq. Cryst., 1972, vol. 17, p. 303.
138. Ikasava Y., Murakami K., Masuda K., Namba S. — Mol. Cryst., Liq. Cryst., 1971, vol. 15, p. 37.
139. Nakagawa K., Iton N. — Chem. Phys., 1976, vol. 16, p. 461.
140. Ikasaka Y., Masuda K., Namba S. — J. Phys. Soc. Jap., 1971, vol. 30, p. 1686.

141. Nakagawa K., Iton N. — Chem. Phys. Lett., 1977, vol. 47, p. 367.
142. Chong T., Iton N. — Mol. Cryst., Liq. Cryst., 1970, vol. 11, p. 315.
143. Matsuyama T., Yamaoka H. — J. Chem. Phys., 1978, vol. 68, p. 331.
144. Matsuyama T., Yamaoka H. — Chem. Phys. Lett., 1978, vol. 57, p. 269.
145. Chong T., Nakagawa R., Iton N. — Chem. Phys. Lett., 1978, vol. 55, p. 107.
146. Нурмухаметов Р. Н., Плотников В. Г. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1975, т. 39, с. 2259.
147. Теренин А. Н. — Acta Physicochim., 1943, vol. 18, p. 210.
148. Молин Ю. Н., Чхеидзе И. И., Каплан Е. П. и др. — Кннетнка и катализ, 1962, т. 3, с. 674.
149. Roder M., Kules I., Kiss I. — Magy Kém. Foly, 1966, vol. 72, p. 443.
150. Kules I., Gécs M. — Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1968, vol. 58, p. 389.
151. Jones K. H., Van Dusen W., Theard L. M. — Radiat. Res., 1964, vol. 23, p. 128.
152. Kules I., Gécs M. Proc. 2-nd Tihany Symp. Radiat. Chem. / Eds. J. Dobó, P. Hedvig. Budapest, 1967, p. 319.
153. Burton M., Gordon S., Hentz R. J. — J. Chem. Phys., 1951, vol. 48, p. 190.
154. Alexander P., Charlesby A. — Nature, 1954, vol. 173, p. 578.
155. Gurnee E. F., Magee J. L. — J. Chem. Phys., 1957, vol. 26, p. 1237.
156. Funabashi K., Magee J. L. — J. Chem. Phys., 1966, vol. 45, p. 1851.
157. McCurbin W. L., Burney I. D. C. — J. Chem. Phys., 1965, vol. 43, p. 983.
158. Zeman A., Heusinger H. — J. Phys. Chem., 1966, vol. 70, p. 3374.
159. Багдасарьян Х. С., Израилевич Н. С., Кронгауз В. А. — ДАН СССР, 1961, т. 141, с. 887.
160. Merklin J. F., Lipsky S. — J. Phys. Chem., 1964, vol. 68, p. 3297.

Глава 12

РАДИОЛИЗ СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

12.1. РАДИОЛИЗ СМЕСЕЙ АЛКАНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Изучение действия ионизирующих излучений на смеси ароматических углеводородов с другими углеводородами показало, что один из компонентов, первоначально поглощающий энергию, не успев разрушиться, может передать ее другому компоненту. Смеси, содержащие ароматические соединения, являются не единственным, но характерным примером такой передачи энергии.

Существуют системы, в которых наблюдается передача энергии от молекул бензола к молекулам второго компонента. Такими системами являются бензол — пропионовый альдегид [1] и бензол — перекись бензоила [2—4]. Пропионовый альдегид и перекись бензоила, получая энергию от молекул бензола, разрушаются с образованием этана и CO или CO_2 соответственно. Правило аддитивности и в этом случае не соблюдается.

В литературе имеется очень небольшое число работ по радиолизу смесей алканов с линейной цепью с ароматическими углеводородами, рассмотрим некоторые из них. Согласно результатам Полака и сотр. [5, 6], при радиолизе *н*-гексан-бензольных жидких смесей бензол снижает выходы H_2, углеводородов C_2—C_4, гексена, углеводородов C_8—C_{12}. При низких концентрациях бензола, где понижение выходов наибольшее, понижение $G(H_2)$ не зависит от температуры. Подобные результаты сообщаются для выхода водорода в системах *н*-октан — бензол и *н-бутан* — бензол [7, 8].

Классическим примером передачи энергии стала система циклогексан — бензол. Если радиационно-химическое разложение компонентов, входящих в состав этой смеси, происходит независимо, то суммарный выход молекулярного водорода $G(H_2)$ можно выразить в соответствии с правилами аддитивности следующим уравнением:

$$G(H_2)_{смеси} = \varepsilon_{ц.\ гекс} G(H_2)_{ц.\ гекс} + \varepsilon_{бенз} G(H_2)_{бенз},$$

где $G(H_2)_{ц.-гекс}$ и $G(H_2)_{бенз}$ — выходы водорода при радиолизе индивидуальных циклогексана и бензола, а $\varepsilon_{ц.\ гекс}$ и $\varepsilon_{бенз}$ — соответствующие электронные доли циклогексана и бензола (т. е. отношение числа электронов, приходящихся на каждый из компонентов смеси, к общему числу электронов). Однако в действительности выход молекулярного водорода, образующегося при облучении такой смеси, значительно ниже величины, вычисленной из выражения (12.1). На рис. 12.1 приведена зависимость выхода молекулярного водорода от соотношения циклогексана и бензола

в смеси [9]. В системе циклогексан — бензол изменяются выходы циклогексана и бициклогексила. При добавке бензола в циклогексан в количестве ~0,3 М выход циклогексена уменьшается от 3,2 до 1,4 мол/100 эВ, а выход бициклогексила — от 1,9 до 0,6 мол/100 эВ [10]. Широко распространенное объяснение механизма защиты бензолом основано на том, что бензол участвует в процессах передачи энергии [11]. Можно предположить также, что возбуждение бензола вторичными электронами более вероятно, чем циклогексана, и что происходит передача положительного заряда от молекулы циклогексана ($IP=8,4$ эВ в жидкой фазе) к молекуле бензола ($IP=7,1$ эВ в жидкой фазе), которая успевает осуществиться до распада молекул циклогексана.

Однако существуют и другие возможные причины понижения выходов, например акцептирование бензолом радикалов, образующихся при радиолизе циклогексана:

Рис. 12.1. Зависимость выхода молекулярного водорода от соотношения компонентов циклогексан—бензол (быстрые электроны) [1]

$$H + \dot{C}_6H_6 \rightarrow \dot{C}_6H_7,$$

$$цикло\text{-}\dot{C}_6H_{11} + C_6H_6 \rightarrow C_6H_{11}\text{—}\dot{C}_6H_6.$$

При радиолизе смесей наблюдали образование фенилциклогексана [12—14], дициклогексилдиенила [15], которые не образуются при облучении индивидуальных углеводородов. Позднее с помощью меченых соединений было показано, что в системах алкан — бензол захват атомов водорода бензолом хотя и происходит, но не является основным процессом, определяющим уменьшение выхода водорода [16]. Такими процессами могут быть передача заряда и возбуждения. Из кинетического анализа результатов радиолиза смесей метилциклогексан — бензол, этилциклогексан — бензол и бициклогексил — бензол [17] было установлено протекание в системах радикальных реакций и переноса энергии.

В работе [18] изучен радиолиз в жидкой фазе смесей, содержащих циклогексан в качестве одного компонента и алкилбензолы (толуол, изомеры ксилола, мезитилен) в качестве другого. Обнаружено, что в присутствии алкилбензолов интенсивность люминесценции циклогексана уменьшается во всех случаях. Авторы работы [18] считают, что происходит перенос заряда, циклогексан действует как акцептор электрона, а алкилбензолы — как доноры электрона. Время жизни таких пар с переносом заряда равно ~10^{-13} с.

Шерман [19] определил выходы главных продуктов радиолиза циклогексана и расхода ароматических добавок при жидкофазном радиолизе циклогексановых растворов, содержащих 0,1 М бифенила, *о*-терфенила, *м*-терфенила, бензола или толуола. Он показал, что расход добавки характеризуется низким выходом и что выходы всех продуктов разрушения понижаются значительнее толуолом, бифенолом, терфенилами, чем бензолом. По мнению Шермана, защитный эффект ароматики связан не только с акцептированием радикалов и переносом энергии с самых нижних уровней возбуждения, но также с переносом энергии с высоких уровней.

Линейная корреляция между понижением $G(H_2)$ и сродством к электрону ароматической добавки наблюдается при радиолизе циклогексановых растворов в присутствии добавок фенантрена, антрацена, стильбена и пирена в низких концентрациях ($<5\cdot10^{-3}$ М) [20]. Понижение выходов продуктов распада циклогексана при радиолизе смесей циклогексан — гексаметилбензол происходит в результате тех же закономерностей, что и при радиолизе смесей циклогексан — бензол. Однако при низких концентрациях гексаметилбензола защитное влияние связано главным образом с переносом положительного заряда от циклогексана к молекулам гексаметилбензола и с малой эффективностью переноса энергии [21].

При исследовании бензола и смесей бензола с циклогексаном с помощью наносекундного импульсного радиолиза обнаружены две короткоживущие частицы с максимумами поглощения при 320 нм ($\tau_{1/2}=112$ нс) и при 515 нм ($\tau_{1/2}=18{,}5$ нс). С понижением температуры облучаемого образца интенсивность поглощения при 515 нм увеличивается, тогда как повышение температуры вызывает понижение интенсивности поглощения. Обнаруженное поглощение при 515 нм принадлежит синглетному состоянию возбужденного эксимера бензола. Изменение выхода эксимера бензола в зависимости от концентрации бензола в циклогексане показано на рис. 12.2.

Поглощение при 320 нм, возможно, соответствует свободному радикалу, который образуется из триплетно-возбужденной молекулы бензола. Синглетно-возбужденные молекулы, имеющие малое время жизни, не участвуют в этом процессе. Свободнорадикальный характер частиц, вызывающих это поглощение, подтверждается их способностью взаимодействовать с кислородом, при этом константа скорости реакции равна $1{,}4\cdot10^{10}$ М$^{-1}\cdot$с$^{-1}$. Типичные акцепторы триплетов, так же как пиперилен, биацетил и нафталин, понижают интенсивность поглощения при 320 нм вследствие дезактивации возбужденных молекул, являющихся предшественниками свободных радикалов.

Возбужденные частицы при радиолизе бензола и циклогексана образуются главным образом за счет рекомбинации ионов, при этом ионы бензола рекомбинируют быстрее ионов циклогексана [22]. Из рис. 12.3 видно, что выход возбужденных частиц, находящихся в триплетном состоянии, понижается в присутствии SF_6,

но с увеличением концентрации бензола влияние SF_6 на выход частиц ослабевает. Это можно объяснить, если считать, что SF_6 реагирует с электронами до нейтрализации, давая $SF_6^{\cdot-}$, и что при нейтрализации положительно заряженного иона ионом $SF_6^{\cdot-}$, не возникают возбужденные состояния.

Из приведенных данных следует, что большая часть возбужденных состояний удаляется SF_6, подтверждая тем самым, что их предшественниками являются ионы. Более быстрая рекомбинация

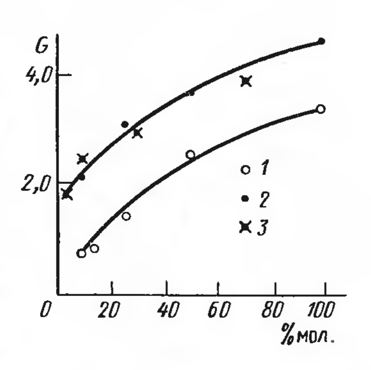


Рис. 12.2. Зависимость выхода возбужденных молекул при импульсном радиолизе смесей бензола и циклогексана от концентрации бензола: *1* — эксимеры (515 нм); *2* — частицы, вызывающие поглощение при 320 нм; *3* — триплетно-возбужденные молекулы (раствор $C_6H_6+C_6H_{12}$ содержит 0,02 М 1,2-бензантрацена)

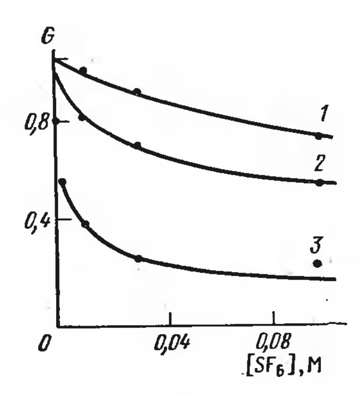


Рис. 12.3. Зависимость выхода триплетов при радиолизе 0,01 М раствора антрацена в различных растворителях от концентрации SF_6: *1* — 100% C_6H_6; *2* — 70% C_6H_{12}+30% C_6H_6; *3* — 100% C_6H_{12}

в бензоле по сравнению с рекомбинацией в циклогексане связывается с меньшим удалением друг от друга противоположно заряженных частиц. Это в свою очередь может обусловливаться тем, что процессы термализации электронов в бензоле протекают быстрее, чем в циклогексане. Выход возбужденных состояний бензола в его смесях с циклогексаном оказывается выше рассчитанного в предположении прямого возбуждения только бензола.

Авторы работы [23] наблюдали образование положительных ионов бензола при облучении замороженных растворов бензола в циклогексане. Перенос заряда предполагали также в работе [24]. С помощью спиновой ловушки пентаметилнитрозобензола методом ЭПР в работе [25] показано, что в системе циклогексан — бензол — пентаметилнитрозобензол наблюдаются циклогексильные и фенильные радикалы, образование которых не подчиняется правилу аддитивности.

Авторы работы [26] изучали процесс передачи энергии с помощью сцинтилляторов. *п*-Терфенил является высокоэффективным сцинтиллятором, поэтому можно было ожидать, что он будет защищать бензол, отбирая у последнего поглощенную энергию. Однако в действительности он не проявляет защитного действия, хотя в случае *м*-терфенила эффект в какой-то мере наблюдается [26]. Отсутствие защитного действия у *п*-терфенила по отношению к бензолу обусловлено тем, что сцинтилляторы эффективно принимают энергию лишь от молекул, находящихся в низших энергетических состояниях возбуждения, а такие молекулы (особенно это относится к ароматическим соединениям) в любом случае не разлагаются [26, 27].

Кроме того, энергия, которая рассеивается в процессе флуоресценции, ничтожна по сравнению с той, которая затрачивается на химическое превращение [26]. Несмотря на высокую радиационную стойкость бензола, возбужденные или ионизованные молекулы C_6H_6 все же распадаются. Так, выход HD, образующегося при облучении разбавленных растворов бензола-D_6 в циклогексане, сравним с выходом HD при облучении разбавленных растворов циклогексана-D_{12} в бензоле [28], что свидетельствует о переносе энергии к бензолу.

Механизм защитного действия других ароматических углеводородов, по-видимому, идентичен механизму действия бензола. При исследовании наносекундного импульсного радиолиза и флеш-фотолиза растворов нафталина и 1,2-бензантрацена в циклогексане, бензоле и полистироле наблюдаются спектры поглощения возбужденных состояний добавок [29].

В присутствии двух ароматических добавок может происходить перенос электрона от одной добавки к другой:

$$Ar_1H^{\cdot -} + Ar_2H \rightarrow Ar_1H + Ar_2H^{\cdot -}.$$

Константы скорости такого переноса были определены в работе [30] для ряда ароматических соединений (табл. 12.1).

Взаимодействия ароматических добавок с электронами и положительно заряженными ионами растворителя препятствуют рекомбинации ион-электронных пар растворителя, увеличивая тем самым вероятность их дезактивации. Кроме того, нейтрализация образующихся ионов добавки наряду с акцептированием энергии возбуждения от молекул растворителя приводит к образованию возбужденных молекул добавки, которые могут иметь высокую скорость дезактивации вследствие таких процессов, как излучательные и безызлучательные переходы в основное (невозбужденное) состояние, образование эксимеров и эксиплексов, приводящих к диссипации энергии электронного возбуждения. Все это способствует повышению устойчивости растворителя к действию ионизирующего излучения. Таким образом, защита алканов от разложения в присутствии ароматических добавок может происходить в результате следующих процессов:

1) захвата электронов добавками с образованием анион-радикалов, взаимодействие которых с $RH^{\cdot +}$ не приводит к образованию возбужденных молекул алкана; константы скорости взаимодействия ароматических добавок с электронами велики и близки к константам скорости взаимодействия известных электроноакцепторных добавок — N_2O, SF_6 и др.;

2) передачи положительного заряда от алкана к добавке (по обменному механизму); этот процесс также не приводит к образованию возбужденных молекул алкана, константы скорости передачи положительного заряда для ряда исследованных добавок близки к константам скорости захвата электрона;

3) переноса энергии электронного возбуждения; по данным Томаса [31], константа скорости переноса энергии равна $\sim 10^{11}$ $М^{-1} \cdot с^{-1}$;

4) взаимодействия ароматических добавок с радикальными продуктами радиолиза (атомами водорода, алкильными радикалами) [32]; процессы взаимодействия с радикальными продуктами лимитируются диффузией образующихся радикалов из шпоры, и этот механизм защиты может осуществляться на более поздних стадиях радиолиза.

Таблица 12.1

Константы скорости реакций переноса заряда для ароматических молекул в изопропаноле [30] при 25° С

Донор — анион-радикал	Акцептор — молекула	$K \cdot 10^9$, $М^{-1} \cdot с^{-1}$
Бифенилид	нафталин	0,26±0,08
Бифенилид	фенантрен	0,6±0,3
Бифенилид	*п*-терфенил	3,2±0,7
Бифенилид	пирен	5,0±1,8
Бифенилид	антрацен	6,4±2,0
п-Терфенилид	пирен	3,6±1,1
п-Терфенилид	антрацен	5,5±0,9
м-Терфенилид	пирен	3,5±1,2
о-Терфенилид	пирен	4,0±1,8

Вероятность того или иного механизма в значительной степени связана с природой и свойствами растворителя. Однако характер и эффективность акцепторных свойств ароматических добавок определяются также целым рядом факторов, зависящих от молекулярных и структурных свойств добавок, электронной конфигурации молекулярных орбиталей, характера связей в молекуле акцептора. В настоящее время установлено определенное соответствие между эффективностью акцепторных свойств и такими молекулярными характеристиками, как сродство к электрону, потенциалы ионизации.

Шерман [33], изучая радиолиз циклогексана в присутствии различных акцепторов, получил пропорциональную зависимость между снижением выхода водорода и величиной сродства к электрону в ряду: анилин—пирен—азобензол—иодбензол и др. Наблюдаемую корреляцию он объяснил низкой величиной энергии сольватации в циклогексане. Увеличение защитного действия в ряду полициклических ароматических соединений с возрастающим числом конденсированных колец в молекуле (бензол, нафталин, антрацен, нафтацен, пирен) было установлено в работе [34] при радиолизе гептановых растворов указанных полициклических

ароматических углеводородов в интервале концентрации добавок от $1 \cdot 10^{-4}$ до 0,4 М. С увеличением концентрации добавок выход водорода понижается и стремится к некоторому предельному значению ~2 мол/100 эВ (рис. 12.4).

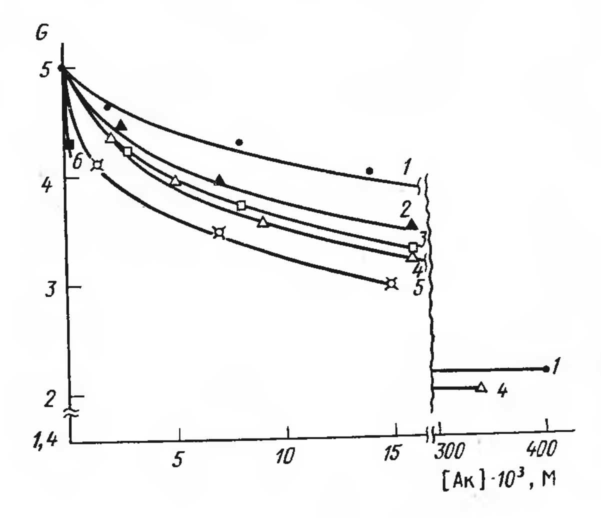


Рис. 12.4. Изменение выхода водорода при радиолизе *н*-гептана в зависимости от концентрации акцептора: *1* — бензол; *2* — нафталин; *3* — ацетофенон; *4* — бензофенон; *5* — антрацен и пирен; *6* — нафтацен

В исследованном ряду бензол—нафталин—антрацен—нафтацен наблюдается зависимость $G(H_2)$ от числа конденсированных колец в ароматической добавке. Наиболее быстрое торможение

Таблица 12.2

Ингибирующая активность и энергетические характеристики ароматических добавок

Соединение	$-\Delta G(H_2)$*, мол/100 эВ	IP_1, эВ (газовая фаза)	$Q\bar{e}$, эВ	E_{T_1}, эВ	E_{S_1}, эВ
Бензол	0,3	9,25	0,54	3,66	5,95
Нафталин	0,5	8,12	0,30	2,62	3,94
Антрацен	0,9	7,55	0,50	1,86	3,27
Нафтацен	0,7**	—	1,15	1,26	2,59
Пирен	0,9	7,45	0,50	2,08	3,34

* Концентрация добавки $2 \cdot 10^{-3}$ М.
** Концентрация нафтацена $1 \cdot 10^{-4}$ М.

образования водорода происходит в присутствии нафтацена. Можно проследить также корреляцию величины $G(H_2)$ с такими молекулярными характеристиками ароматических соединений, как потенциал ионизации (IP_1), сродство к электрону ($Q\bar{e}$), первые

потенциалы возбуждения (E_{S_1} и E_{T_1}). Из данных табл. 12.2 следует, что более высокие значения $-\Delta G(H_2)$ наблюдаются в присутствии добавок с низкими значениями IP_1, $Q\bar{e}$, E_{S_1} и E_{T_1}.

12.2. РАДИОЛИЗ СМЕСЕЙ АЛКАНОВ С ОЛЕФИНАМИ

Рассмотрим возможности передачи энергии при радиолизе в системах, не имеющих в своем составе ароматических добавок. Фёльдияк и сотр. [35, 36], исследуя влияние непредельных углеводородов на выход водорода в системах алкан — алкен, установили, что алкены и диены являются эффективными добавками, снижающими выход H_2 в системах. Чтобы классифицировать полученные данные, авторы работ [35, 36] ввели понятие «концентрация двойных связей» (y) в системе, которая представляет число π-связей в одном грамме смеси. На рис. 12.5 в качестве примера

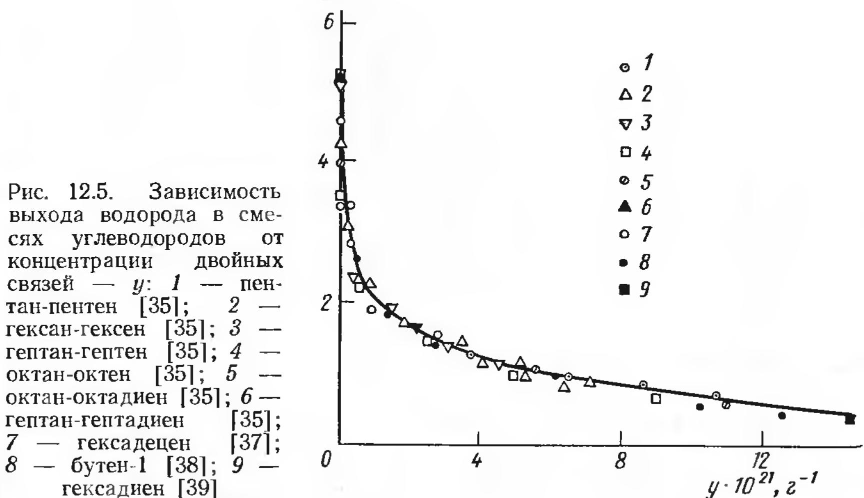


Рис. 12.5. Зависимость выхода водорода в смесях углеводородов от концентрации двойных связей — y: *1* — пентан-пентен [35]; *2* — гексан-гексен [35]; *3* — гептан-гептен [35]; *4* — октан-октен [35]; *5* — октан-октадиен [35]; *6* — гептан-гептадиен [35]; *7* — гексадецен [37]; *8* — бутен-1 [38]; *9* — гексадиен [39]

приведена зависимость $G(H_2)$ от y для систем алкан—моноалкен, алкан—диен и алкан—сопряженный диен.

Из рисунка 12.5 следует, что все изученные системы описываются одной зависимостью. Подобная зависимость наблюдается и для циклических систем циклогексан—бензол, октан—циклооктатетраен. Авторы работ [35, 37] сделали вывод, что в алкенах, имеющих концевую двойную связь, ~40% энергии, идущей на возбуждение и ионизацию, теряется без образования предшественников водорода. Для диенов эта величина составляет ~15%, а для бензола и циклооктатетраена — ≃10%.

Рассмотрим подробнее процессы, происходящие при радиолизе смесей алканов и олефинов. На рис. 12.6 показано изменение вы-

хода водорода из *н*-гексана в зависимости от концентрации гексена-1. При повышении концентрации гексена-1 выход водорода снижается до некоторого предельного значения [38]. Одни авторы влияние олефинов на радиолиз связывают с протеканием химических реакций, включающих захват атомов водорода [39], а другие — с передачей заряда и энергии [40]. Так как олефины обычно имеют более низкий потенциал ионизации, чем насыщенные углеводороды, то за снижение выхода водорода может быть ответствен процесс переноса заряда:

$$C_6H_{14}^{\cdot +} + C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{14} + C_6H_{12}^{\cdot +}. \quad (12.1)$$

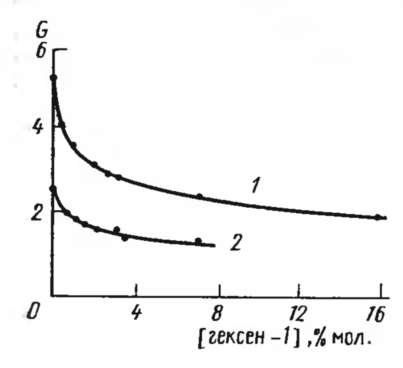


Рис. 12.6. Зависимость выхода водорода при радиолизе *н*-гексана от концентрации гексена-1: *1* — гексен-1; *2* — гексен-1 + +3,7% мол. перфторциклобутан

Последующей стадией является нейтрализация электроном иона $C_6H_{12}^{\cdot +}$, а не $C_6H_{14}^{\cdot +}$, что обусловливает более низкий выход водорода. В системе, состоящей из *н*-гексана с добавками в качестве акцептора электронов гексена-1 и перфторциклобутана, может происходить как захват электрона молекулой *цикло*-C_4F_8, так и перенос заряда к гексену. Если *цикло*-C_4F_8 присутствует в количестве, достаточном для захвата всех электронов, то в системе может происходить только перенос заряда. Однако на рис. 12.6 видно, что в системе *н*-гексан — гексен-1 — *цикло*-C_4F_8 наблюдается дополнительное понижение выхода водорода. По-видимому, можно считать, что наряду с переносом заряда и акцептированием электрона в системе происходит реакция переноса энергии:

$$C_6H_{14}^{*} + C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{14} + C_6H_{12}^{*}, \quad (12.2)$$

которая также приводит к понижению выхода водорода. Олефины выступают и как акцепторы термализованных атомов водорода [40], при этом образуются алкильные радикалы, которые затем участвуют в реакциях присоединения, диспропорционирования и отрыва. В растворе олефина в алкане реакции взаимодействия атомов H с олефинами (Ol):

$$Ol + H \rightarrow \dot{O}lH, \quad (12.3)$$

$$Ol + H \rightarrow \dot{O}l(-H) + H_2 \quad (12.4)$$

конкурируют с реакцией отрыва водорода от алкана:

$$RH + H \rightarrow H_2 + \dot{R}. \quad (12.5)$$

Отношение констант скорости реакций (12.3) и (12.5) для системы бутан—бутен-1 равно $\approx 8 \cdot 10^2$ [42], а для системы гексан—гексен-1 — $\simeq 10^2$. Реакция отрыва атома водорода от олефина атомом H не имеет большого значения по сравнению с реакцией (12.3), так как отношение константы скорости этой реакции к константе скорости реакции присоединения для углеводородных растворов соответствует $2 \cdot 10^{-2}$. Олефины, как показано для системы гексан—гексен-1 [37], реагируют с атомами H в три раза быстрее, чем бензол.

Таблица 12.3

Изменение выходов продуктов радиолиза *н*-гексана (мол/100 эВ) в присутствии олефиоов при различных температурах

Добавка	t, °C	G (—Ol)	$-\Delta G$ (H_2)	$-\Delta G$ (C_1—C_5)	$-\Delta G$ (C_7—C_{12})	$-\Delta G$ ($C_{12}H_{26}$)	G (*н*-C_8H_{18})
Гексен-3 (0,04 *M*)	—80	2,3	1,5	0,12	0,27	0,46	—
	15	2,5	1,6	0,05	0,18	0,70	—
	61	3,2	1,5	0,07	0,11	1,0	—
	149	6,9	1,3	0,34	0,10	2,0	—
Октен-1 (0,06 *M*)	—80	4,3	1,6	—	0,40	0,47	0,30
	15	4,3	1,6	—	0,25	1,0	0,16
	61	4,4	1,5	—	0,13	1,4	0,21
	149	17,0	1,4	—	0,18	1,9	0,55

В таблице 12.3 показано изменение выходов продуктов при радиолизе углеводородных систем, содержащих олефины. Наряду с уменьшением выхода водорода в присутствии олефинов снижается выход углеводородных продуктов, образующихся из растворителя, и накапливается соответствующий парафин с тем же числом углеродных атомов, что и у олефинов. Наблюдаемое несоответствие между израсходованным олефином и образовавшимся парафином подтверждает, что акцептирование атомов водорода — не единственная реакция олефинов. С увеличением концентрации олефина в растворе снижается выход продуктов низкой и промежуточной молекулярной массы и димеров. С повышением температуры ускоряется присоединение алкильных радикалов к двойным связям, повышается расход олефина и возрастают выходы соответствующих продуктов реакции.

В смеси циклогексана с циклогексеном наряду с присоединением электрона к циклогексену происходит перенос заряда от циклогексана к циклогексену. Анионы и катионы циклогексена обнаружены при облучении растворов циклогексена в 2-метилпентане при 77 К [43]. Простые моноалкены (циклогексен и его метилпроизводные) эффективно захватывают положительный заряд при радиолизе жидких алканов [44].

Уменьшение выхода бициклогексила в присутствии циклогексена частично обусловлено уменьшением концентрации циклогексильных радикалов при реакции с циклогексеном:

$$\textit{цикло}\text{-}\dot{C}_6H_{11}+\textit{цикло}\text{-}C_6H_{10}\rightarrow\textit{цикло}\text{-}C_6H_{12}+\textit{цикло}\text{-}\dot{C}_6H_9, \quad (12.6)$$

$$\textit{цикло}\text{-}\dot{C}_6H_{11}+\textit{цикло}\text{-}C_6H_{10}\rightarrow C_6H_{11}—\dot{C}_6H_{10}. \quad (12.7)$$

Таблица 12.4

Выход димерных продуктов (моль/100 эВ) при радиолизе растворов циклогексена в циклогексане

Содержание *цикло*-C_6H_{10}, %	G ($C_{12}H_{22}$)	G ($C_{12}H_{20}$)	G ($C_{12}H_{18}$)
0	1,7	—	—
0,49	0,74	0,66	0,22
1,0	0,65	0,72	0,56
5,1	0,50	0,37	1,24
10,0	0,46	0,29	1,31

Наряду с реакцией (12.6) циклогексенильные радикалы также могут образоваться при разложении возбужденных молекул циклогексена, возникающих за счет переноса энергии возбуждения от циклогексана. Результаты исследования [45] показали, что при относительно низкой концентрации олефина с большим выходом образуется диолефиновый димер (табл. 12.4).

12.3 ДВОЙНЫЕ АЛКАНОВЫЕ СИСТЕМЫ

Исследование двойных алкановых систем показало, что защитное действие наблюдается в том случае, когда второй компонент смеси имеет более низкий потенциал ионизации. В работе [46] в качестве меры передачи энергии от молекулы АН к молекуле ВН выбрано отношение $\Delta\varepsilon/\varepsilon_A$, где ε_A — электронная доля вещества АН, а $\Delta\varepsilon$ — разность ε, принадлежащая одному и тому же выходу H_2 в соответствии с правилом аддитивности и наблюдаемому экспериментально (рис. 12.7). Действительно, величина $\Delta\varepsilon/\varepsilon_A$ характеризует вещества АН и ВН при условии протекания реакций передачи энергии. Для систем *н*-гексан—2,2-диметилбутан и 3-метилпентан—2,2-диметилпентан наблюдалась линейная зависимость $\varepsilon_A/\Delta\varepsilon$ от $1/X$, где X — мольная доля защищаемого вещества (рис. 12.8). На этом рисунке приведены данные по защитному эффекту второго компонента смеси по отношению к первому по выделению водорода. Естественно, что для полной картины необходимы значения выходов по другим продуктам, в частности для разветвленных углеводородов по продуктам разрыва С—С-связи. Действительно, для систем гексан—2,2-диметилбутан и циклогексан—2,2-диметилбутан наблюдается рост выхода CH_4, однако эти результаты в работе [46] не обсуждаются.

В работах [47, 48] рассмотрен процесс передачи энергии в системе циклогексан—изооктан в зависимости от состава смеси и температуры, проведена количественная оценка процессов передачи заряда и возбуждения, определен выход главных продуктов

превращения изооктана, изобутана и изобутилена, димеров, кроме того, определены продукты радикальной рекомбинации состава C_{14}. При радиолизе смеси возможны два механизма передачи энергии — передача возбуждения и передача заряда:

$$C_6H_{12}^*+C_8H_{18}\rightarrow C_6H_{12}+C_8H_{18}^*, \quad (12.8)$$

$$C_6H_{12}^{\cdot+}+C_8H_{18}\rightarrow C_6H_{12}+C_8H_{18}^{\cdot+}, \quad (12.9)$$

Пути распада возбужденной молекулы изооктана известны [49], в результате распада $C_8H_{18}^*$ возникают изобутан и изобутилен в равных количествах. Добавка C_6F_{14} понижает количество

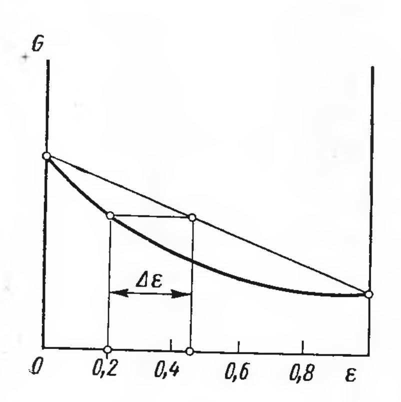


Рис. 12.7. Зависимость (схема) выхода водорода от электронной доли для бинарной углеводородной смеси

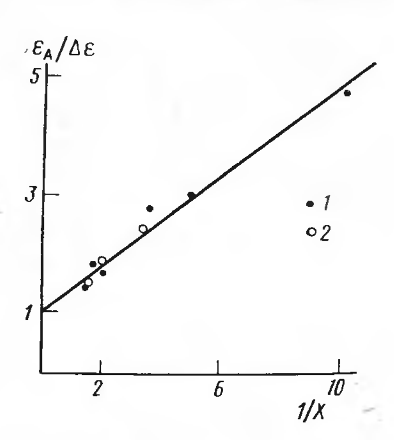


Рис. 12.8. Зависимость $\varepsilon_A/\Delta\varepsilon$ от обратной величины мольной доли защищаемого вещества: *1* — гексан-2,2-диметилбутан, *2* — 3-метилпентан-2,2-диметилбутан

возбужденных молекул $C_6H_{12}^*$ [49] и, следовательно, приводит к снижению выходов изобутана и изобутилена. Протекание реакции (12.9) сопровождается образованием иона $C_8H_{18}^{\cdot+}$, его нейтрализация электроном приводит к возникновению возбужденной молекулы $C_8H_{18}^*$:

$$C_8H_{18}^{\cdot+}+\bar{e}\rightarrow C_8H_{18}^*\rightarrow C_4H_8+C_4H_{10}. \quad (12.10)$$

До нейтрализации ион $C_8H_{18}^{\cdot+}$ может разрушиться, при этом протекают следующие реакции [50]:

$$C_8H_{18}^{\cdot+}\rightarrow C_4H_9^++\dot{C}_4H_9, \quad (12.11)$$

$$\dot{C}_4H_9+C_6H_{12}\rightarrow C_4H_{10}+\dot{C}_6H_{11}, \quad (12.12)$$

$$C_4H_9^++C_6H_{12}\rightarrow C_4H_{10}+C_6H_{11}^+, \quad (12.13)$$

$$C_4H_9^++\bar{e}\rightarrow C_4H_8+H. \quad (12.14)$$

В смеси циклогексан—изооктан, содержащей достаточно большое

количество изооктана, добавка 0,2 М C_6F_{14} приводит к реакциям:

$$C_6F_{14}+\bar{e}\rightarrow C_6F_{14}^{\cdot -}, \qquad (12.15)$$

$$C_8H_{18}^{\cdot +}+C_6F_{14}^{\cdot -}\rightarrow \dot{C}_8H_{17}+HF+\dot{C}_6F_{13}. \qquad (12.16)$$

Реакцией (12.14) в рассматриваемых условиях можно пренебречь, и в соответствии с реакциями (12.11)—(12.13) единственным продуктом превращения иона $C_8H_{18}^{\cdot +}$ будет изобутан. Реакция (12.16) должна приводить к увеличению выхода изооктильных радикалов и, следовательно, продуктов их рекомбинации C_{14} и C_{16}. Однако среди продуктов радиолиза углеводороды C_{14} и C_{16} не обнаружены.

Исследование, проведенное методом импульсного радиолиза, показало, что в смеси циклогексан—изооктан изооктильные радикалы не наблюдаются. Спектры радикалов $\dot{C}_6H_{11}$ и $\dot{C}_8H_{17}$ в индивидуальных углеводородах четко зарегистрированы, и их можно различать по длинноволновой части спектра в смеси (рис. 12.9) [51].

Отсутствие радикалов $\dot{C}_8H_{17}$ при радиолизе смеси углеводородов показывает, что молекулярный ион $C_8H_{18}^{\cdot +}$, образующийся по реакции (12.9), разрушается полностью по реакции (12.11). Путем экстраполяции значений выходов изобутана и изобутилена, которые наблюдаются при радиолизе смеси циклогексан — изооктан в отсутствие перфторгексана, определяют выход реакции (12.8). Используя разницу в выходах изобутана и изобутилена, полученную при радиолизе смеси в присутствии C_6F_{14}, находят выход реакции (12.9).

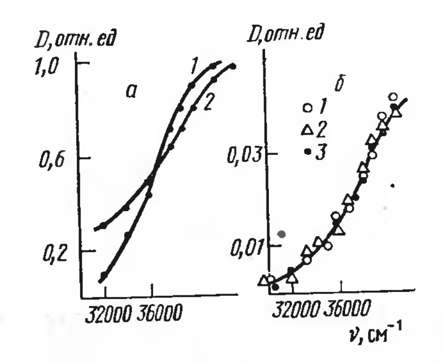


Рис. 12.9. Спектры поглощения $\dot{C}_8H_{17}$, $\dot{C}_6H_{11}$ при 20°С: *а* — $D=f(\nu)$ в индивидуальном циклогексане (*1*) и изооктане (*2*); *б* — $D=f(\nu)$ в смесях циклогексан-изооктан: *1* — C_6H_{12}; *2* — C_6H_{12}+0,1 М C_8H_{18}; *3* — C_6H_{12}+ +0,4 М C_8H_{18}

Таблица 12.5

Влияние температуры и концентрации изооктана на процессы передачи энергии при радиолизе смесей циклогексан—изооктан

t, °С	Концентрация изооктана, М	Вклад актов передачи возбуждения	Вклад актов передачи заряда
		G в расчете на 100 эВ	
27	0,4	0,30±0,03	0,12±0,01
	1,0	0,30±0,03	0,19±0,02
78	0,4	0,50±0,05	0,20±0,02
	1,0	0,50±0,05	0,32±0,03

Из таблицы 12.5 следует, что вклад процесса передачи заряда возрастает с увеличением концентрации изооктана. Повышение температуры также приводит к увеличению передачи заряда. Полученные результаты позволяют рассчитать выход синглетных возбужденных состояний в циклогексане. Квантовый выход изобутана при распаде возбужденных состояний изооктана составляет 0,45 [52], следовательно, общий выход возбужденных состояний изооктана, образующихся в результате реакции (12.8), оказывается равным: $G(C_8H_{18}^*)=0,3/0,45$ для 27° и $G(C_8H_{18}^*)=$ $=0,5/0,45$ для 78° С.

12.4. АЛКЕН-АРОМАТИЧЕСКИЕ СМЕСИ

Отклонение от правила аддитивности выходов H_2, CH_4 и C_2H_2 для жидких смесей циклогексен—бензол значительно меньше, чем для систем циклогексан — бензол [9, 53]. Однако очень малый выход $G(C_2H_2)$ характерен для радиолиза смеси циклогексена и бензола и не зависит от состава смеси для всех изученных концентраций. Исходя из этих результатов и принимая во внимание значения ионизационных потенциалов и энергии первых возбужденных состояний, Манион и Бартон [9] предположили, что бензол ингибирует распад возбужденных молекул циклогексена за счет переноса энергии возбуждения, а также, что степень распада катиона бензола понижается из-за переноса заряда от бензола к циклогексену.

Миазаки и Ямамото [54] при изучении радиолиза в твердой фазе нашли, что интенсивность люминесценции и выход водорода отклоняются значительно от линейности правила аддитивности в смесях пентен-1 — толуол и гексен-1 — толуол, облученных γ-лучами и наносекундными импульсами рентгеновских лучей при 77 К. Выходы возбужденных синглетных состояний толуола в этих смесях заметно возрастают при увеличении концентрации толуола, в то время как $G(H_2)$ уменьшается. Люминесценция в данном случае обусловлена переносом энергии от олефина за время, меньшее, чем 10 нс. Найдено, что расстояние, на которое происходит перенос энергии в твердых углеводородах, таких, как ароматические углеводороды, алканы и алкены, пропорционально времени жизни возбужденных синглетных состояний углеводородов. Представления о переносе экситона дают лучшее объяснение передачи энергии при радиолизе твердых углеводородов.

12.5. СМЕСИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Смеси ароматических и замещенных ароматических соединений, которые имеют подобные физические и химические свойства (ионизационные потенциалы, уровни энергий возбуждения, π-электронную структуру, степень насыщения), показывают значительно меньшее отклонение от линейности правила аддитивности, чем в случае алкан—ароматических и алкен—ароматических систем. При жидкофазном радиолизе бензол-толуольных смесей для

$G(H_2)$ и $G(CH_4)$ наблюдается зависимость, соответствующая правилу аддитивности, в то время как $G(C_2H_4)$ и $G(C_2H_2)$ остаются неизменными при повышении концентрации бензола [9]. Проведенные фотохимические исследования показали, что в системах бензол—толуол перенос энергии не наблюдается. Манион и Бартон [9] пришли к заключению, что в указанных системах происходит передача заряда от бензола к толуолу из-за различия в величинах ионизационных потенциалов. В связи с этим радиационно-химические выходы соответствуют выходам из индивидуального толуола. Найденная аддитивность для $G(H_2)$ и $G(CH_4)$ связана со вторичными процессами (главным образом акцептированием радикалов), которые зависят от концентрации компонентов. Изменение выходов димерных продуктов в зависимости от состава при радиолизе бензола-D_6-толуольных смесей указывает на перенос энергии от бензола-D_6 к толуолу [55]. При радиолизе смесей бензол—*n*-ксилол $G(H_2)$ и $G(CH_4)$ ниже, чем это следует из правила аддитивности. Наблюдаемое различие Вердин [56] объясняет переносом энергии к более стабильному бензолу.

При жидкофазном радиолизе смесей бензол—пропилбензол [56], бензол—гексаметилбензол толуол—гексаметилбензол величины [57] $G(H_2)$ и $G(CH_4)$ изменяются пропорционально электронной доле. При радиолизе бензол-амилбензольных систем выходы H_2 несколько ниже, чем это следует из правила аддитивности. Понижение наиболее заметно в случае бензол-нонилбензольных смесей. С увеличением длины боковой цепи межмолекулярное взаимодействие бензола и алкилбензола, по-видимому, более эффективно [58]. При жидкофазном радиолизе смесей бензол—фенилциклогексан, бензол—бензилциклогексан, бензол—1-метил-4-фенилциклогексан и бензол—2-циклогексил-1-фенилэтан образование H_2 изменяется пропорционально электронным долям [15, 17]. Предполагают, что в этих системах арилалканы защищены своими собственными фенильными кольцами, следовательно, бензольные молекулы не могут защитить их более эффективно.

Величины $G(H_2)$ и $G(C_2H_2)$, измеренные в системах бензол-стирол, облученных при комнатной температуре, значительно ниже, чем это должно быть в соответствии с правилом аддитивности [59, 60]. Во всем интервале концентраций выход ацетилена связан с переносом энергии. Зависимость от концентрации выхода H_2 указывает на более сложное взаимодействие, т. е. кроме процесса переноса энергии, возможно, происходит процесс акцептирования радикалов [59].

При радиолизе смесей бензол—стирол, толуол—стирол, этил—бензол-стирол, ксилол—стирол относительная скорость конверсии стирола пропорциональна его мольной доле, когда содержание стирола выше, чем 0,2. Порог концентрации возрастает с мощностью дозы. Относительная скорость полимеризации стирола в бензол-стирольных смесях увеличивается пропорционально мольной фракции стирола при всех изученных концентрациях [61].

Согласно данным Прокша и сотр. [62], при радиолизе смесей антрацен—фенантрен и нафталин—2-метилнафталин под действием излучения реактора общий выход полимеров изменяется пропорционально электронной доле компонентов. Вклад индивидуальных компонентов в полимерную фракцию был установлен путем введения одного из компонентов, меченного ^{14}C. Показано, что полимер образуется главным образом по радикальному механизму. Арильные радикалы, возникающие в системах нафталин—2-метилнафталин, акцептируются обоими компонентами с одинаковой вероятностью. Однако в смесях антрацен—фенантрен первый компонент акцептирует арильные радикалы более эффективно, чем второй.

Из рассмотренных данных следует, что в ароматических системах еще не совсем ясен механизм передачи энергии и, следовательно, защиты одного вещества другим.

ЛИТЕРАТУРА

1. Patric W. N., Burton M. — J. Phys. Chem., 1954, vol. 58, p. 424.
2. Кронгауз В. А., Багдасарьян Х. С. — ДАН СССР, 1957, т. 114, с. 829.
3. Кронгауз В. А., Багдасарьян Х. С. — ДАН СССР, 1957, т. 116, с. 815.
4. Кронгауз В. А., Багдасарьян Х. С. — Журн. физ. химии, 1958, т. 32, с. 1863.
5. Полак Л. С., Черняк Н. Я., Шахрай В. А., Щербакова А. С.— Нефтехимия, 1961, т. 1, с. 695.
6. Макаров В. И., Полак Л. С., Черняк Н. Я., Щербакова А. С. — Нефтехимия, 1968, т. 6, с. 58.
7. Kikuchi K., Sato S., Shida S. — Nippon Kagaku Zasshi, 1963, vol. 84, p. 561.
8. Jones K. H., Van Dusen W., Theard L. M. — Radiat. Res., 1964, vol. 23, p. 128.
9. Manion J. P., Burton M. — J. Phys. Chem., 1952, vol. 56, p. 560.
10. Stone J. A., Dyne P. J. — Canad. J. Chem., 1964, vol. 42, p. 669.
11. Burton M., Patrick W. N. — J. Phys. Chem., 1954, vol. 58, p. 421.
12. Gäumann T. — Helv. Chim. Acta, 1961, vol. 44, p. 1337.
13. Stone J. A., Dyne P. J. — Radiat. Res., 1962, vol. 17, p. 353.
14. Burr J. G., Goodspead F. C. — J. Chem. Phys., 1964, vol. 40, p. 1433.
15. Freeman G. R. — J. Chem. Phys., 1960, vol. 33, p. 71.
16. Yang J. Y., Scott B., Burr J. G. — J. Phys. Chem., 1964, vol. 68, p. 2014.
17. Merklin J. F., Lipsky S. — J. Phys. Chem., 1969, vol. 68, p. 3297.
18. Horikiri S., Saigusa T., Morita K. — Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 1967, vol. 45, p. 69.
19. Scherman W. V. — J. Chem. Soc., 1965, p. 5402.
20. Salmon G. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1976, vol. 8, p. 13.
21. Roder M. — Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1975, vol. 86, p. 211.
22. Thomas J. K., Mani J. — J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, p. 1834.
23. Toma S. Z., Hamill W. H. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 1478.
24. Freeman G. R. — J. Chem. Phys., 1960, vol. 33, p. 957.
25. Doba T., Nishimura S., Ichikawa T. et al. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1980, vol. 53, p. 3711.
26. Burton M., Patrick W. N. — J. Chem. Phys., 1954, vol. 22, p. 1150.
27. Reid C. — J. Chem. Phys., 1954, vol. 22, p. 1947.

28. Dyne P. J., Jenkinson W. M. — Canad. J. Chem., 1962, vol. 40, p. 1746.
29. Thomas J. K. — J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, p. 770.
30. Arai S., Grev D. A., Dorfman L. — J. Chem. Phys., 1967, vol. 46, p. 2572.
31. Thomas J. K. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1976, vol. 8, p. 1.
32. Neta P., Schuler R. H. — J. Amer. Chem. Soc., 1972, vol. 94, p. 1056.
33. Scherman W. V. — Nature, 1966, vol. 210, p. 1285.
34. Мелехонова И. И., Романцев М. Ф., Сараева В. В. — Химия высоких энергий, 1976, т. 10, с. 179.
35. Földiák G. Proc. 3-rd Tihany Symp. Radiat. Chem., Budapest, 1972, vol. 1, p. 279.
36. Wojnárovits L., Földiák G. — Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1971, vol. 67, p. 221.
37. Collinson E., Dainton F. S., Walker D. C. — Trans. Farad. Soc., 1961, vol. 57, p. 1732.
38. Rajbenbach L. A., Kaldor V. — J. Chem. Phys., 1967, vol. 47, p. 242.
39. Hardwick T. J. — J. Phys. Chem., 1962, vol. 66, p. 291.
40. Freeman G. R., Busi F. — J. Phys. Chem., 1971, vol. 75, p. 2560.
41. Hatano Y., Shida S. — J. Chem. Soc., 1967, vol. 46, p. 4784.
42. Jennings K. R., Cvetanovic R. J. — J. Chem. Phys., 1961, vol. 35, p. 1233.
43. Guarino J. P., Hamill W. H. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, p. 777.
44. Cserép Gy., Brede O., Mehnert R. — In: ZFI—Mitteilungen, N 43a, 2-nd Working Meeting on Radiation Interaction, 22th—26th September, Selected papers, part I, 1980, p. 217.
45. Yang J., Marcus I. — J. Chem. Phys., 1965, vol. 43, p. 1585.
46. György I., Horváth Zs., Wojnárovits L., Földiák G. Proc. 3-rd Tihany Symp. Radiat. Chem. Budapest, 1972, vol. 1, p. 311.
47. Пичужкин В. И., Чех Р., Зимина Г. М., Сараева В. В. — Химия высоких энергий, 1982, т. 16, с. 221.
48. Пичужкин В. И., Чех Р., Сараева В. В. — Radiochem., Radioanal. Lett., 1979, vol. 38, p. 125.
49. Пичужкин В. И., Антонова Е. А., Чудаков В. М., Бах Н. А.— Химия высоких энергий, 1978, т. 12, с. 328.
50. Tanno K., Shida S., Miyazaki Y. — J. Phys. Chem., 1968, vol. 72, p. 3496.
51. Зимина Г. М., Чех Р. — Radiochem., Radioanal. Lett., 1979, vol. 38, p. 119.
52. Антонова Е. А. Дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. М., 1979.
53. Wakeford B. R., Freeman G. R. — J. Phys. Chem., 1964, vol. 68, p. 2992.
54. Miyazaki T., Yamamoto M. — Intern. J. Radiat. Phys., Chem., 1977, vol. 10, p. 247.
55. Hoigné J., Gäumann T. — Helv. Chim. Acta, 1964, vol. 47, p. 590.
56. Verdin D. — J. Phys. Chem., 1963, vol. 67, p. 1263.
57. Roder M. — Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1972, vol. 73, p. 443.
58. Zeman A., Heusinger H. — Radiochim. Acta, 1967, vol. 8, p. 149.
59. Kollár J., Földiák G. Proc. 4-th Tihany Symp. Radiat. Chem. Budapest, 1977, p. 133.
60. Chapiro A., Jehdrychowska-Bonamour A. M., Levievre G. — Farad. Disc. Chem. Soc., 1977, vol. 63, p. 134.
61. Chapiro A. — J. Chem. Phys., 1950, vol. 47, p. 747.
62. Proksch E., Mayer F., Krenmayr P. — Studienges. Atomenergie, Ber. N 2291, ch. 135/74, 1974.

Глава 13

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАДИОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ

13.1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Радиолиз углеводородов в области низких температур (т. е. ниже некоторой предельной температуры T_n) характеризуется сравнительно низкими значениями выходов продуктов. Начиная с температуры T_n, равной ~600 К, величина G начинает быстро возрастать и характеризуется энергией активации 83,8±±2,1 кДж/моль.

Впервые это явление было обнаружено авторами работы [1] и получило название радиационно-термического крекинга (РТК). Теоретическое рассмотрение РТК и условий перехода от низкотемпературного режима к РТК проведено Бродским с сотр. [2]. На рис. 13.1 представлена температурная зависимость выхода газообразных продуктов. Переход от низкотемпературного режима (*I*) к высокотемпературному (*II*) происходит весьма резко, при дальнейшем повышении температуры режим *II* переходит в термический крекинг (*III*). Начиная с температуры T_n, выход высокомолекулярных продуктов (промежуточные и димерные углеводороды) быстро уменьшается (рис. 13.2).

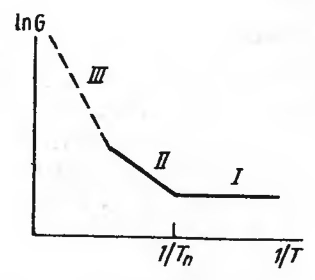


Рис. 13.1. Схематическая температурная зависимость $\ln G$ газообразных продуктов от $1/T$; T_n — температура перехода

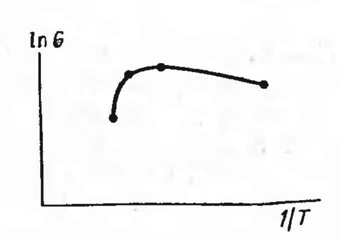


Рис. 13.2. Зависимость логарифма выхода тяжелых продуктов радиолиза от $1/T$

Бродский и сотр. [2] считают, что формально-кинетически радиолиз сводится к двум процессам: 1) образованию возбужденных молекул и при их распаде стабильных продуктов и 2) образованию углеводородных радикалов и затем продуктов за счет радикальных реакций. Скорость образования продуктов за счет

процесса (1) не должна заметно зависеть от температуры. Процесс (1) дает одинаковый, не зависящий или слабо зависящий от температуры вклад в разложение углеводородов при режимах *I* и *II*.

Поведение радикалов, образовавшихся в процессе (2), существенно различается при режимах *I* и *II*. В режиме *I* радикалы вступают в реакции рекомбинации и диспропорционирования, а в режиме *II* разрушаются с образованием молекул олефинов и радикалов меньшей молекулярной массы, вступающих в дальнейшие реакции замещения и распада. Начиная с температуры T_n, режим *I* переходит в режим *II*. В условиях, когда можно пренебречь клеточным эффектом, т. е. при радиолизе углеводородов в газовой фазе, можно считать, что РТК (режим *II*) начнется при достижении скорости реакции распада радикалов, $K_{расп}[\dot{R}]$ величины скорости реакций, идущих при режиме *I*. Таким образом, при температуре перехода T_n

$$K_{расп}[\dot{R}] \simeq aGI, \tag{13.1}$$

где $K_{расп}=K^0_{расп}\exp(-E_{расп}/RT)$ — усредненная константа распада радикалов; $[\dot{R}]$ — концентрация высокомолекулярных радикалов; G — радиационно-химический выход продуктов; I — мощность дозы; a — численный коэффициент. Уравнение баланса для высокомолекулярных радикалов $\dot{R}$ можно записать в виде

$$IG_R - K_{расп}[\dot{R}] - K_{рек}[\dot{R}][\bar{R}] = 0, \tag{13.2}$$

где $[\bar{R}]$ обозначает полную концентрацию радикалов, в соответствии с уравнением

$$IG_R - \bar{K}_{рек}[\bar{R}]^2 = 0, \tag{13.3}$$

где $\bar{K}_{рек}$ определяет как реакции рекомбинации, так и реакции диспропорционирования; G_R — радиационно-химический выход радикалов $\dot{R}$, возникающих в результате процесса (2). Значения констант $K_{рек}$ и $\bar{K}_{рек}$ считаются не зависящими от температуры. В последующей оценке принимается, что $\bar{K}_{рек} \simeq K_{рек}$. Если подставить значения формул (13.2) и (13.3) в соотношение (13.1), то для T_n получим следующее выражение:

$$\frac{K^0_{расп}e^{-E_{расп}/RT}G_R}{K^0_{расп}+(K_{рек}G_{\bar{R}}I)^{0,5}} \simeq aG_R. \tag{13.4}$$

(Здесь $G_{\bar{R}}$ — полный выход радикалов.)
Откуда

$$T_n = \frac{E_{расп}}{R}\,\frac{1}{\ln\dfrac{K^0_{расп}b}{(K_{рек}G_{\bar{R}}I)^{0,5}}}, \tag{13.5}$$

где b — постоянная величина, близкая к единице, не зависит от

температуры и может быть опущена. Величина T_n пропорциональна $E_{расп}$ и сравнительно мало меняется с изменением мощности дозы I. Подстановка значений $G_{\bar{R}}=5$, $K_{рек}=10^{-11}$ см³/моль·с, $K^0_{расп}=10^{13}$ с⁻¹, $E=105$—126 кДж/моль и $I=1{,}6\cdot 10^2$ Гр/с в уравнение (13.5) приводит к величине $T_n=600$ К, которая хорошо согласуется с экспериментальным значением.

Проверка зависимости скорости процесса от мощности дозы, проведенная в работе [3], показала, что выход продуктов РТК обратно пропорционален мощности дозы.

Следует иметь в виду, что $K_{рек}$ для углеводородов в жидком состоянии на несколько порядков меньше, чем в газах. Однако мощность дозы для жидких систем, как правило, значительно выше, если поглощенную энергию относить к единице объема. При наличии сильного клеточного эффекта концентрация радикалов R разбивается на две части:

$$[\bar{R}] = [\bar{R}'] + [\bar{R}''], \tag{13.6}$$

$[\bar{R}']$ — количество радикалов в единице объема, находящихся в клетке попарно рядом с другим радикалом; $[\bar{R}'']$ — концентрация радикалов в объеме, вышедших из клетки за счет диффузии. Уравнение баланса для радикалов в этом случае имеет вид

$$G_{\bar{R}'}I - \frac{1}{\tau_T}[\bar{R}'] - K_{расп}[\bar{R}'] = 0, \tag{13.7}$$

где $1/\tau_T$ — время уменьшения $[\bar{R}']$ вследствие рекомбинации в e раз.

В рассматриваемом предельном случае пренебрегаем диффузией радикалов в уравнении баланса (13.7). При температурах, приближающихся к T_n, уравнение баланса для $\bar{R}''$ принимает вид

$$\frac{1}{\tau_D}[\bar{R}''] - K_{расп}[\bar{R}''] - K_{рек}[\bar{R}'']^2 = 0, \tag{13.8}$$

где $1/\tau_D$ — обратное время диффузии радикалов из клеток. Из уравнений (13.7) и (13.8) получаем, что скорость деструкции с образованием олефинов равна

$$G\,(\text{олефин})\,I = K_{расп}[\bar{R}] = K_{расп}([\bar{R}'] + [\bar{R}'']) \simeq$$

$$\simeq \left(K_{расп} + \frac{1}{\tau_D}\right)\frac{G_{\bar{R}'}I}{\dfrac{1}{\tau_T} + K_{расп}}. \tag{13.9}$$

Реакция рекомбинации в объеме в уравнении (13.9) отброшена ввиду сравнительной малости. Из этого уравнения следует, что при температурах, при которых

$$K_{расп} \ll \frac{1}{\tau_D} \ll \frac{1}{\tau_T}, \tag{13.10}$$

температурная зависимость реакций деструкции будет сравнительно слабой. Переход к РТК происходит согласно (13.9) при температуре, когда

$$K_{расп} = K^{0}_{расп} e^{-E_{расп}/RT_n} \approx 1/\tau_D. \quad (13.11)$$

При режиме *II*, если $K_{расп} \gg 1/\tau_D$, температурная зависимость процесса запишется выражением

$$\frac{K_{расп}}{\frac{1}{\tau_T} + K_{расп}} \simeq \frac{K_{расп}}{1/\tau_T}, \quad (13.12)$$

поскольку $K_{расп} \ll 1/\tau_T$.

Формула (13.11) позволяет оценить размеры клетки. Так как $1/\tau_D = D/d^2$ (где d — размер клетки), то, подставляя $E = 8{,}38$ кДж/моль и полагая $K^0_{расп} = 10^{13}$ с$^{-1}$ при $T_n = 600$ К и $D = 10^{-9}$ м^2/с, находим $d = 10^{-8}$ м.

Клеточный эффект является весьма существенным при радиолизе жидких углеводородов [2]. В работе [4] определено условие, накладываемое на температуру процесса, при выполнении которого химическое воздействие излучения на деструкцию становится очень малым и разложение протекает так же, как при простом нагревании. Это явление наблюдается, когда скорость процесса термического образования радикалов превосходит скорость радиационного процесса:

$$K^0 e^{-E_{ин}/RT} [RH] > G_{\dot{R}} I, \quad (13.13)$$

где $K^0 e^{-E_{ин}/RT}$ — константа скорости реакции зарождения радикала термическим путем. Температура, при которой вклад радиации в крекинг будет мал, определяется выражением

$$T > \frac{E_{ин}}{R} \frac{1}{\ln \frac{K^0 N_A}{G_{\dot{R}} I M}}, \quad (13.14)$$

где N_A — число Авогадро, M — молекулярная масса.

Формула (13.14) показывает, что главной величиной, определяющей T, является энергия активации реакции зарождения цепей. Оценка T, проведенная в работе [4], показала, что для $I = 1{,}6 \cdot 10^2$ Гр/с; $E_{ин} = 285$ кДж/моль, $K^0/M = 10^{12}$ с$^{-1}$ и $G_R = 5$ радик/100 эВ $T > 800$ К, т. е., начиная примерно с температуры 770—790 К, радиационно-химическое воздействие становится несущественным.

Фёльдияк и Паал [5] установили, что в интервале температур от 250 до 310° С существует область, имеющая энергию активации 58,7±14,8 кДж/моль. Область РТК характеризуется более высокой энергией активации ($E \sim 126$ кДж/моль). Наблюдения Фёльдияка и Паала [5, 6] указывают на возможность существования трех температурных областей в процессах радиационно-химического превращения углеводородов. Первая область отвечает низким температурам. Образующиеся при действии излучения радикалы принимают участие в различных реакциях: рекомбинации, диспропорционировании, взаимодействии с молекулами. Распад радикалов на более мелкие фрагменты не происходит. Вторая область включает реакции распада радикалов. Взаимодействие радикалов, содержащих малое число атомов углерода, с исходным углеводородом — ярко выраженный цепной процесс, инициирование его происходит радикалами, образованными за счет излучения. Третья область — радиационно-термический крекинг. При высоких мощностях дозы промежуточная область может не наблюдаться. Для того чтобы получить более полную картину, необходимо дальнейшее исследование, особенно в промежуточной температурной области.

Кроме реакций деструкции при высоких предкрекинговых и крекинговых температурах эффективно протекают реакции изомеризации [7]. Так, при крекинге бутана образуются изомеры бутана и бутилена. На выход этих продуктов оказывают влияние добавки NH_3. Образование изобутана и изобутилена связывается с протеканием цепного процесса. При термическом крекинге ни изобутан, ни изобутилен не образуются.

13.2. РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ Н-ГЕПТАНА

Процесс РТК *н*-гептана [8] изучен в условиях облучения электронами с энергией 900 кэВ при мощности дозы $2{,}6 \cdot 10^3$ Гр/с в расчете на 1 мл жидкого *н*-гептана и температурах от 200 до 500° С. Гептан при указанных температурах находится в газообразном состоянии. На рис. 13.3 показана зависимость радиационно-химического выхода метана и углеводородов фракции C_2—C_5 от температуры проведения РТК. Сравнительно медленный рост выхода фракции C_2—C_5 до температуры ~300° С сменяется крутым подъемом. Температурная зависимость выхода метана имеет аналогичный характер. Одновременно растет процент непредельных углеводородов во фракции C_2—C_5, достигая 62% при 400° С.

РТК *н*-гептана происходит при температурах значительно более низких, чем ТК *н*-гептана, который идет с заметной скоростью при температурах ~500° С. Выход жидких непредельных соединений увеличивается от 2 мол/100 эВ при комнатной температуре до 340 при 450° С. Указанные факты наряду с постоянством скорости РТК позволяют предполагать, что процесс РТК идет с участием прямых неразветвленных цепей в соответствии с общепринятыми представлениями о термическом крекинге.

На рисунке 13.4 приведена зависимость логарифма выхода продуктов от обратной температуры. По излому логарифмической кривой отчетливо видно, что начиная с 230° С образование метана и других углеводородных газов идет в основном по другому механизму, чем при более низких температурах. При низких темпера-

турах зависимость выхода метана и фракции C_2—C_5 от температуры соответствует энергии активации <14,2 кДж/моль, при высоких температурах энергия активации равна ~750 кДж/моль, что согласуется с известными величинами энергии активации при термическом крекинге. Суммарный радиационно-химический выход низкомолекулярных углеводородных продуктов составляет ~2000 мол/100 эВ, т. е. больше ~ в 10^3 раз по сравнению в радиационно-химическим выходом этих же продуктов радиолиза паров гептана при 20° С.

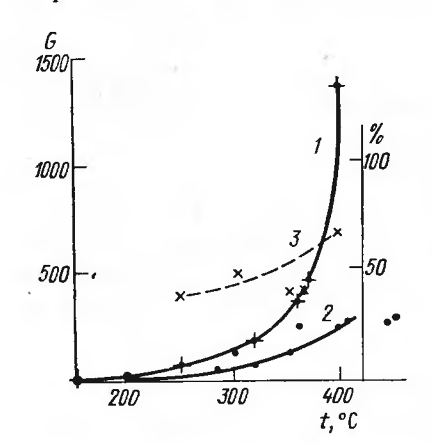


Рис. 13.3. Зависимость радиационного выхода углеводородов фракции C_2—C_5 (*1*), метана (*2*) и процента непредельных углеводородов фракции (C_2—C_5) (*3*) от температуры проведения РТК

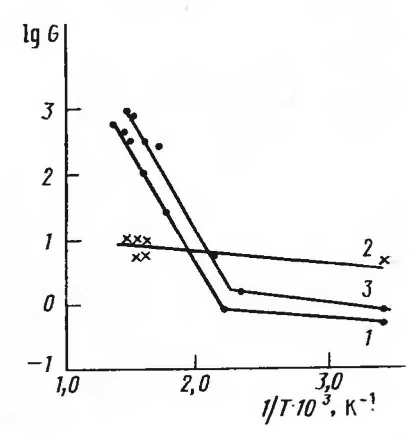


Рис. 13.4. Зависимость логарифма радиационного выхода метана (*1*), водорода (*2*) и углеводородов фракции C_2—C_5 (*3*) от обратной температуры

В работе [9] изучено влияние γ-излучения на процессы крекинга и пиролиза *н*-гексадекана. Показано, что при температуре 450° С радиационно-химический выход равен ~1000 мол/100 эВ. В условиях пиролиза при температурах 580—630° С выход достигает 20 000 мол/100 эВ. При облучении процесс пиролиза можно проводить при температурах на 150—200° С ниже, чем при термическом пиролизе.

13.3. РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

На рисунке 13.5 приведены кривые, показывающие глубины превращения исходного сырья в зависимости от температуры процесса (при постоянной мощности дозы и постоянной дозе) для краснодарского газового бензина и фракции бензина с концом кипения 140° С. Для краснодарского газового бензина при 550° С глубина превращения РТК на порядок больше, чем ТК, хотя абсолютная ее величина небольшая (~14%); при 600° С глубина

превращения при РТК уже около 34%, причем отношение РТК и ТК равно ~3 : 1, а превращение за счет радиационной составляющей ~ в 2 раза больше, чем за счет термической.

Состав продуктов РТК для фракции бензина с концом кипения 140° С в зависимости от температуры приведен в табл. 13.1.

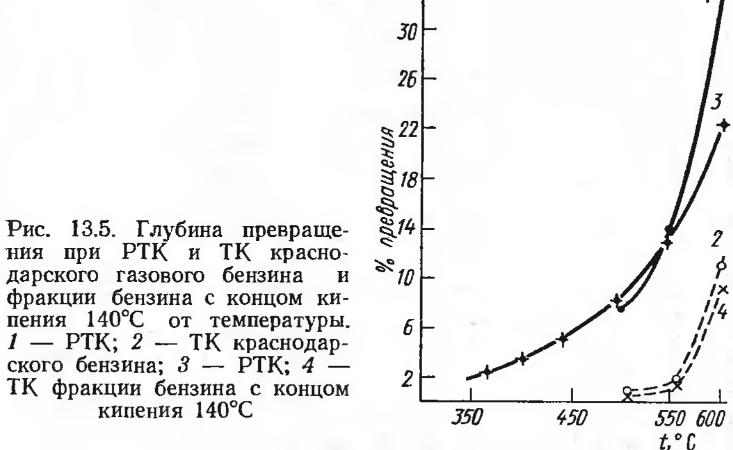


Рис. 13.5. Глубина превращения при РТК и ТК краснодарского газового бензина и фракции бензина с концом кипения 140°С от температуры. *1* — РТК; *2* — ТК краснодарского бензина; *3* — РТК; *4* — ТК фракции бензина с концом кипения 140°С

Соотношение между радиационной и термической составляющими РТК может быть увеличено за счет роста мощности дозы. Радиационно-химический выход зависит от мощности дозы. При достаточно высоких мощностях дозы реакции рекомбинации радикалов могут оказаться более вероятными, чем реакция увеличения цепи, и выход уменьшается.

13.4. РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ТЕРФЕНИЛОВ И ЧАСТИЧНО ГИДРИРОВАННЫХ ТЕРФЕНИЛОВ

При радиолизе ароматических углеводородов, так же как и алканов, величина радиационно-химического выхода продуктов с ростом температуры в определенном интервале температур остается почти постоянной. Например, при радиолизе *м*-дициклогексилбензола при температурах 300, 470 и 570 К величины выходов высококипящих продуктов равны соответственно 0,40; 0,47 и 0,49 [10]. Энергия активации на этом участке обычно не превышает 40 кДж/моль. Начиная с температуры T_n, лежащей вблизи 350° С [11—13], величина выхода быстро возрастает с повышением температуры, при этом энергия активации равна ~100 кДж/моль. При радиолизе *о*-терфенила в интервале температур от 100 до 450° С величина G(—*о*-Т) увеличилась ~ в 10 раз. Выход продуктов радиолиза *м*-терфенила в этих условиях увеличился в 3 ра-

Таблица 13.1

Состав газообразных продуктов РТК фракции бензина с концом кипения 140° С. Мощность дозы (М. Д.)=3,2 Гр/с; время опыта 45 мин

Продукт	Температура, °С: 350		400		450		500		550		600	
	РТК	ТК	РТК	ТК	РТК	ТК	РТК	ТК	РТК	ТК	РТК	ТК
	% мас. на сырье, пропущенное через реактор											
H_2	0,02	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,05	0,002	0,07	0,01	1,2	0,06
CH_4	0,5	0,00	0,7	0,00	0,9	0,00	1,3	0,03	0,9	0,2	3,6	1,7
C_2H_6	0,3	0,00	0,4	0,00	0,5	0,00	0,9	0,008	1,2	0,2	2,0	1,0
C_2H_4	0,3	0,00	0,5	0,00	0,8	0,00	1,9	0,02	3,3	0,6	5,3	2,7
C_3H_8	0,09	0,00	0,1	0,00	0,1	0,00	0,2	0,004	0,5	0,08	0,7	0,3
C_3H_6	0,2	0,00	0,4	0,00	0,6	0,00	1,5	0,008	2,5	0,2	4,6	2,1
изо-C_4H_{10}	0,09	0,00	0,1	0,00	0,2	0,00	1,4	0,005	0,4	0,1	0,9	0,4
н-C_4H_{10}	0,4	0,00	0,5	0,00	0,7	0,00	1,0	0,04	1,7	0,4	2,7	1,3
C_4H_8	0,2	0,00	0,2	0,00	0,4	0,00	0,8	0,00	1,5	0,1	3,1	1,2
C_3H_2	не обнаружено											
Всего	2,1	0,00	2,92	0,00	4,22	0,00	9,05	0,12	12,07	2,0	24,1	11,3

за [14]. При температурах выше 400° С наблюдается плавный переход в обычный ТК. Энергия активации при радиолизе изомеров терфенила в этой области температур равна ~290 кДж/моль [15]. При переходе от режима *I* к режиму *II* изменяется не только энергия активации и величина выхода *G*, но и качественный состав продуктов. Так, если при температурах ниже ~350° С, т. е. в области температур, отвечающей собственно радиолизу, основными продуктами радиолиза изомеров терфенила являются водород и высококипящие продукты, то выше ~350° С наблюдается образование осколочных углеводородов, при этом скорость образования водорода и высококипящих продуктов с повышением температуры падает [12, 16]. Некоторые данные, иллюстрирующие влияние температуры на радиолиз изомеров терфенила в области температур ниже и выше 350° С, приведены на рис. 13.6 [15].

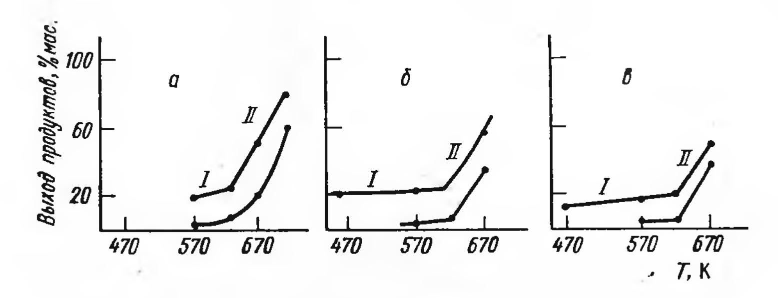
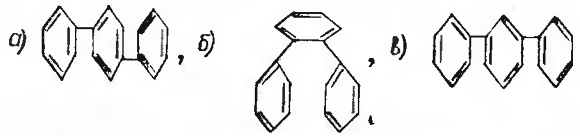


Рис. 13.6. Влияние температуры на выход продуктов радиолиза изомеров терфенила:



Эффект ЛПЭ при радиолизе изомеров терфенила был обнаружен Бернсом и сотр. [17]. В работе показано, что выход продуктов радиолиза изомеров терфенила при облучении смешанным излучением ядерного реактора гораздо выше, чем при облучении быстрыми электронами с энергией 1 МэВ. При радиолизе *о*-терфенила в статических условиях в реакторе начальный радиационно-химический выход высококипящих продуктов при температуре 350° С в 3,7 раза выше, чем при облучении быстрыми электронами, а выход газообразных продуктов в 5 раз больше. Аналогичные результаты были получены при радиолизе *м*- и *п*-изомеров. Заметные различия наблюдаются и в составе газообразных продуктов. Так, при радиолизе *п*-терфенила при 300° С газообразные продукты имеют следующий состав (%. об.):

Излучение	$\bar{e}$	$(n+\gamma)$
H_2	92,8	77,8
CH_4	2,4	12,8

Суммарный радиационно-химический выход продуктов радиолиза терфенилов в интервале температуры от 300 до 400° С при облучении смешанным излучением реактора в 3—6 раз выше, чем при облучении быстрыми электронами.

В той же работе расчетным методом определен радиационно-химический выход продуктов из терфенилов при действии быстрых нейтронов. При температуре 350°С и равном количестве поглощенной энергии выход продуктов радиолиза из изомеров терфенилов, возникающих под действием быстрых электронов, смешанного излучения реактора и быстрых нейтронов, различен (табл. 13.2). Сопоставляя эти данные, можно видеть, что при облучении быстрыми нейтронами выход продуктов радиолиза терфенилов значительно выше, чем при облучении смешанным излучением или быстрыми электронами.

Таблица 13.2

Влияние вида излучения на выход превращения терфенилов при 350° С

Выход	Вид излучения		
	Электроны	n, γ	n
о-Терфенил	0,217	0,808	1,28
м-Терфенил	0,238	0,721	1,13
п-Терфенил	0,202	0,613	0,96

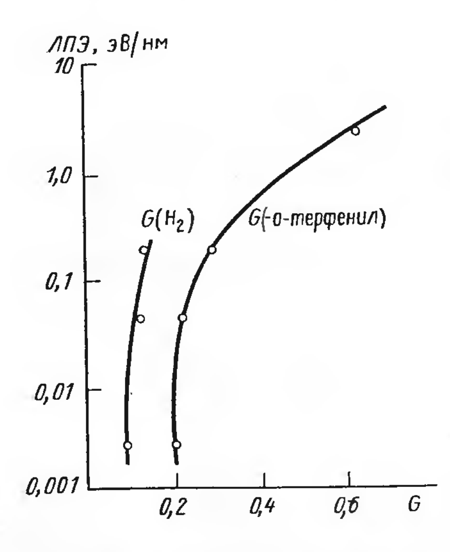


Рис. 13.7. Зависимость выхода продуктов радиолиза *о*-терфенила при 150°С от ЛПЭ

Янг и сотр. [18, 19] исследовали влияние ЛПЭ на выход продуктов радиолиза *о*-, *м*- и *п*-терфенилов под действием γ-излучения ^{60}Co (E=1—1,5 МэВ), дейтронов (E=22 МэВ) и α-частиц ^{210}Po (E=44 МэВ). При облучении о-терфенила α-частицами ^{210}Po с величиной ЛПЭ около 0,175 эВ/нм радиационно-химический выход продуктов при температуре 150°С составил 0,29, а при γ-облучении ^{60}Co с величиной ЛПЭ — примерно 0,04 эВ/нм G=0,19 мол/100 эВ.

Практически такой же выход продуктов радиолиза *о*-терфенила получен при облучении дейтронами с величиной ЛПЭ, равной 0,044 эВ/нм. Однако с увеличением ЛПЭ выход продуктов радиолиза *о*-терфенила заметно возрастает (рис. 13.7). Авторы работ [15, 20] предположили, что зависимость выходов от ЛПЭ при радиолизе ароматических углеводородов обусловлена тепловым «клином». Под тепловым клином понимают локальное повышение

температуры в небольшой области вблизи центра шпоры за счет поглощения энергии излучения [21].

В таблице 13.3 приведены данные по влиянию природы ионизирующего излучения и температуры на выход продуктов радиолиза терфенилов [16]. Различие в выходах продуктов радиолиза изомеров терфенила при облучении нейтронами и γ-квантами с повышением температуры уменьшается. При температурах выше 350° С выход продуктов радиолиза *о*- и *м*-терфенилов одинаков как при облучении нейтронами, так и γ-квантами. Это указывает на то, что различия между химическими процессами в треках и вне треков с повышением температуры в какой-то мере нивелируются процессами диффузии ионов, возбужденных молекул и радикалов. При радиолизе частично гидрированных терфенилов выходы газов и полимеров выше при облучении излучением реактора, чем при γ-облучении ^{60}Co [22]. В табл. 13.4 приведены соответствующие данные.

Таблица 13.3

Влияние природы ионизирующего излучения на выход продуктов радиолиза терфенилов [23]

Температура, °С	γ-Радиолиз		*n*-Радиолиз		G_n/G_γ	
	о-терфенил	*м*-терфенил	*о*-терфенил	*м*-терфенил	*о*-терфенил	*м*-терфенил
250	0,26	0,15	0,70	0,67	2,70	4,50
300	0,43	0,20	0,68	0,64	1,60	3,20
350	0,80	0,27	0,80	0,83	1,00	3,10
400	1,60	0,72	1,60	0,72	1,00	1,00

Таблица 13.4

Выход продуктов, образующихся при облучении жидких гидрированных изомеров терфенилов (240° С) [22, 24]

Углеводород	γ-^{60}Co			Смешанное *n*, γ-излучение		
	(газ)	(H_2)	(полимер)	(газ)	(H_2)	(полимер)
1,2-Дициклогексилбензол	0,50	0,462	0,46	0,53	0,46	0,55
1,3-Дициклогексилбензол	0,43	0,407	0,39	0,47	0,402	0,50
1,4-Дициклогексилбензол	0,56	0,533	0,22	0,68	0,605	0,28
1,4-Дифенилциклогексан	0,155	0,134	—	0,190	0,138	0,14
п-Циклогексилбифеиил	0,140	0,11	—	0,179	0,133	0,13

Степень насыщенности в соединениях сильно влияет на радиационную стабильность. Величины G (газ) и G (полимер) также зависят от изомерии гидрированных терфенилов. При равной степени насыщения значения выходов G уменьшаются в ряду орто->мета->пара.

Влияние мощности дозы проявляется при высоких температурах. В условиях РТК понижение мощности дозы приводит к повышению выходов продуктов превращения (высококипящих продуктов, бифенила) [16, 25].

13.5. ПОВЫШЕНИЕ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ

Органические вещества могут быть использованы в качестве теплоносителей для ядерных энергетических установок. Низкое давление паров при высокой температуре, слабая наведенная радиоактивность, хорошие ядерно-физические и другие свойства выгодно отличают органические теплоносители от теплоносителей других типов. Среди различных органических соединений, входящих в состав теплоносителей, наиболее распространенными являются бифенил, изомеры терфенила, алкилароматические соединения, дифенилоксид, различные смеси полифенилов, газойль и др. Показателем относительной радиационной стойкости теплоносителей обычно служит скорость образования газообразных, низкокипящих и высококипящих продуктов. Кроме того, о степени радиационного разрушения теплоносителя можно судить по общему изменению его физико-химических характеристик.

Таблица 13.5

Начальные радиационно-химические выходы продуктов радиолиза теплоносителей (мол/100 эВ) [17, 26, 27]

Вещество	t, °C	Газ	Высококипящие продукты
Газойль	50	—	2,9
Гидротерфенил	50	—	0,49
Перфторбензол	50	—	2,25
Дифенилметан	70	0,09	0,56
Изопропилдифенил	70	0,11	0,46
Бифенил	70	0,01	0,02
	300	0,11	0,41
	350	0,14	0,58
	397	0,16	0,76
о-Терфенил	300	0,08	0,30
	350	0,11	0,35
	387	0,14	0,45
м-Терфенил	300	0,07	0,29
	350	0,08	0,32
	387	0,10	0,34
п-Терфенил	300	0,06	0,24
	350	0,07	0,27
	400	0,12	0,44

Особенностью эксплуатации теплоносителей в ядерных энергетических условиях является одновременное воздействие высокой температуры и ионизирующего излучения. Это создает условия для протекания цепных процессов. Радиационно-химические выходы в условиях РТК сильно зависят от температуры, мощности дозы, газовой среды, примесей и др. В табл. 13.5 приведены выходы продуктов радиолиза некоторых теплоносителей и их отдельных компонентов.

Как видно из табл. 13.5 наибольшей радиационной стойкостью обладают терфенилы. Температура начала РТК для этих веществ составляет 360—390° С. При низкой температуре общее разрушение незначительно. Наименьшей стойкостью обладают теплоносители, содержащие соединения неароматического типа. Газойль характеризуется высоким выходом высококипящих продуктов. Выход газообразных продуктов также значительно выше, чем в конденсированных ароматических соединениях. Среди газообразных продуктов радиолиза полифенилов наибольшую долю составляет водород. Образование летучих углеводородов, обусловленное разрывом ароматических структур, происходит с меньшим выходом. Типичный состав газообразных продуктов, образующихся при радиолизе полифенилов, приведен в табл. 13.6.

Таблица 13.6

Состав газообразных продуктов (% об.) радиолиза полифенилов [17, 28—30]

Состав газа	Бифенил		*п*-Терфенил	
	излучение			
	γ-^{60}Co	реакторное	реакторное	электроны с энергией 1 МэВ
	74—82°C	35—40°C	350°C	
	$(2,2-7)\cdot10^5$ Гр	$2,5\cdot10^7$ Гр	$1,3\cdot10^7$ Гр	$(1,5-3,3)\cdot10^8$ Гр
Водород	95,7	85	67,9	82,8
Метан	—	6	19,7	10,4
Ацетилен	4,7	—	—	0,5
Этилен	—	7	—	0,5
Фенилацетилен	0,5	—	—	—
Углеводороды:				
C_2	—	—	12,4	1,9
C_3—C_5	—	2	—	3,9

В состав низкокипящей фракции полифенилов входят бифенил, бензол, толуол, этилтолуол, пропилбензол и др. [29, 30]. Содержание этих продуктов обычно не превышает 1% всех продуктов радиолиза. В частности, при радиолизе бифенила обнаружены бензол, толуол, дигидробифенил и гексагидробифенил с выходами, не превышающими 0,001 мол/100 эВ. Высококипящие продукты радиолиза полифенилов, как правило, составляют более 90% всех продуктов. Методами масс-спектрометрии и газовой хрома-

тографии показано, что высококипящие продукты являются в основном димерами. Так, при радиолизе бифенила различные изомеры тетрафенилов составляют 90%. Из них в наибольшем количестве присутствуют *м*=*п*-, *о*=*м*- и *о*=*п*-тетрафенилы. Содержание *м*- и *п*-терфенилов и неидентифицированных веществ не превышает нескольких процентов. Качественный состав полимерных продуктов зависит от температуры. С ростом содержания высококипящих продуктов в теплоносителе увеличивается плотность системы и изменяются другие эксплуатационные характеристики [31].

Наиболее перспективными для применения с учетом радиационной стойкости являются полифениловые соединения. Среди изомеров терфенилов наименьшими выходами продуктов радиолиза характеризуются *пара*-производные. В *мета*-изомере накопление газообразных и высококипящих продуктов происходит примерно вдвое быстрее, чем в *п*-терфениле, и в 1,2—1,4 раза быстрее, чем в *о*-терфениле. Введение 4% *пара*-изомера в *м*-терфенил позволяет повысить его радиационную стойкость примерно в 1,5 раза. Аналогично влияет введение 5% *п*-тетрафенила. Однако в последнем случае остается неясным, обусловлено ли защитное действие тем, что добавка является *пара*-изомером, или тем, что в молекуле тетрафенила содержится больше ароматических колец по сравнению с молекулой терфенила. Во всяком случае, поскольку при радиолизе полифенилов в качестве высококипящих продуктов образуются димеры, характеризующиеся различным изомерным составом, можно ожидать, что с увеличением дозы радиационная стойкость облучаемой полифениловой системы повышается. Действительно, экспериментальные результаты подтверждают это. Как видно из табл. 13.7, выход газообразных продуктов при радиолизе терфенилов уменьшается с увеличением дозы.

Таблица 13.7

Выход газообразных продуктов при радиолизе терфенилов в зависимости от дозы [29]

Соединение	Доза·10^{-6}, Гр	*G*, мол/100 эВ
о-Терфенил (облучение при 30° С)	9,7	0,0058
	198	0,0011
м-Терфенил (облучение при 350° С)	21,6	0,0113
	119	0,0102
	237	0,0097
	356	0,0083
п-Терфенил	155	0,0032
	296	0,0020
	334	0,0016

При введении антирада в количестве нескольких процентов исходные свойства основного компонента изменяются. Так, температура плавления смеси, содержащей 4% *п*-терфенила и 96% *м*-терфенила, равна 110° С, тогда как для *мета*-изомера она составляет 85,6—86,0 0° С, а для *пара*-изомера 212,6—213° С. Защитное действие фенантрена и пирена исследовали [32], изучая радиолиз бифенильной смеси, являющейся широкораспространенным теплоносителем. Бифенильную смесь, содержащую 23,5%

бифенила и 76,5% дифенилоксида, подвергали облучению γ-квантами ^{60}Co при мощности дозы 0,42 Гр/с в термостатируемых ампулах из нержавеющей стали в инертной атмосфере. Как видно из табл. 13.8, в присутствии 1,5—2,0% добавок выходы продуктов

Таблица 13.8

Радиолиз бифенильной смеси в присутствии защитных добавок. Доза · 10^6 Гр [32]

Продукты радиолиза	Температура, °С				
	150	250	300	330	385
Бифенильная смесь					
Газообразные продукты, см³/мл	0,050	0,081	0,124	0,187	0,250
Низкокипящая фракция, %	0,243	0,332	0,593	0,962	—
Промежуточная фракция, %	0,073	0,113	0,180	0,256	—
Высококипящая фракция, %	0,90	1,25	1,48	2,86	—
Бифенильная смесь+2% пирена					
Газообразные продукты, см³/мл	0,036	0,068	0,117	0,165	0,223
Низкокипящая фракция, %	0,160	0,273	0,491	0,783	1,443
Промежуточная фракция, %	0,077	0,109	0,161	0,211	0,326
Высококипящая фракция, %	0,76	1,12	1,45	1,90	4,10
Бифенильная смесь+1,5% фенантрена					
Газообразные продукты, см³/мл	0,041	0,081	0,100	0,159	0,229
Низкокипящая фракция, %	0,186	0,306	0,525	0,759	1,425
Промежуточная фракция, %	0,127	0,120	0,169	0,218	0,387

Примечание. Низкокипящая фракция — 240° С, промежуточная фракция — 280—320° С, высококипящая фракция — выше 320° С.

радиолиза бифенильной смеси понижаются, при этом защитное действие эффективнее при более низкой температуре. Так, если при 150° количество газа уменьшается на 20—30%, то при 285° С — ~ на 10%. Следует отметить, что газовыделение при облучении бифенильной смеси резко возрастает в интервале 330—370° С, что обусловлено развитием реакций РТК. Указанное понижение защитного действия добавок при высокой температуре, по-видимому, не является общей закономерностью. Напротив, для бифенила, содержащего 5% дифенилсульфида, наибольшее снижение выхода газообразных продуктов наблюдается при температуре выше 430° С, что, вероятно, обусловлено различным механизмом действия добавок [33].

При радиолизе бифенильной смеси в области низких температур с наибольшим выходом образуется водород. Накопление оксида углерода(I) — продукта распада дифенилоксида — ускоряется с повышением температуры, одновременно с этим снижается вы-

ход водорода. Углеводородные газы образуются с меньшим выходом, однако с ростом температуры их содержание в общей смеси увеличивается, что свидетельствует об ускорении процессов, обусловленных разрывом ароматических колец.

В присутствии пирена и фенантрена относительное содержание водорода в газе несколько возрастает, а содержание оксида углерода(I) снижается, поэтому можно полагать, что защитное действие добавок в значительной мере направлено на дифенилоксид. Выходы продуктов, образующихся в конденсированной фазе, в присутствии фенантрена и пирена уменьшаются на 20—40% по сравнению с выходами для исходной смеси, так как фенантрен легко сублимируется и поэтому может частично попадать в промежуточную и высококипящие фракции, погрешность при определении продуктов радиолиза возрастает. Тем не менее достаточно ясно видно, что ингибирующее действие пирена выше, чем фенантрена.

Механизм защитного действия ароматических конденсированных соединений в органических системах, по-видимому, в основном связан с процессами передачи энергии. Соединения, обладающие низкими уровнями энергии возбужденных состояний, дезактивируют возбужденные состояния веществ с высокими уровнями возбуждения.

В присутствии соединений, содержащих диеновые и триеновые связи, выход газообразных продуктов понижается сильнее. Это может быть вызвано тем, что такие соединения являются активными акцепторами атомов водорода, молекулярный водород составляет значительную часть среди газообразных продуктов радиолиза. В то же время соединения конденсированной ароматики активнее понижают выход полимерных продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Топчиев А. В., Полак Л. С., Черняк Н. Я. и др. — ДАН СССР, 1960, т. 130, с. 789.
2. Бродский А. М., Звонов Н. В., Лавровский К. П., Титов В. Б. — Нефтехимия, 1961, т. 1, с. 370.
3. Габсатарова С. А., Кабакчи А. М. — Химия высоких энергий, 1969, т. 3, с. 126.
4. Бродский А. М., Лавровский К. П. — Кинетика и катализ, 1963, т. 4, с. 652.
5. Földiák G., Paál Z. Proc. 1-st Tihany Symp. Radiat. Chem. Budapest, 1964.
6. Földiák G., Paál Z. — Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1964, vol. 42, p. 421.
7. Matsuoka S., Tamura T., Oshima K. — Canad. J. Chem., 1975, vol. 56, p. 92.
8. Радиолиз углеводородов (некоторые физико-химические проблемы) / Под ред. А. В. Топчиева, Л. С. Полака. М., 1962. 205 с.
9. Паиченков Г. М., Путилов А. В., Журавлев Г. И. и др. — Химия высоких энергий, 1981, т. 15, с. 426.
10. Барони Е. Е., Барабадзе К. В., Елистратов Н. П. и др. — Химия высоких энергий, 1968, т. 2, с. 239.
11. Алексенко Ю. Н., Бродский А. М., Лавровский К. П., Храмченков В. А. — В кн.: Исследование по применению теплоносителей, замедлителей в энергетических реакторах. М., 1964, с. 16.
12. Weiss J., Collins C. H., Sucher J., Corciello N. — Ind. and Engns. Chem. Prod. Res. and Developm., 1964, vol. 3, p. 73.
13. Mason E. A., Temmis T. H. — Trans. Amer. Nuclear. Soc., 1965, vol. 8, p. 420.
14. Tomlinson M., Boyd A. W., Hather S. R. The radiation and thermal decomposition of terphenyls and hydroterphenyls, AECL—2641, 1966.
15. Scorborongh J. M., Ingalls R. B. — J. Phys. Chem., 1967, vol. 71, p. 468.
16. Boyd A. W., Tomlinson M. — Canad. J. Chem., 1968, vol. 46, p. 3129.
17. Бернс В., Уяйл В., Уильямс Т. — Тр. II Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Избр. докл. иностр. учен. М., 1959, т. 5, с. 661.
18. Yang J. Y., Goodspead F. S., Burr J. G. — Chem. Ind., 1962, N 23, p. 1018.
19. Yang J. Y., Strong J. D., Burr J. G. — J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, p. 1157.
20. Ingalls R. B., Spligler P., Norman A. — J. Chem. Phys., 1964, vol. 41, p. 837.
21. Бернс В., Баркер Р. — В кн.: Углеводороды. Аспекты радиолиза. (Пер. с англ. И. В. Верещинского, А. П. Подсобляева). М., Мир, 1971, с. 40.
22. Kiss I., Pintér K., Roder M. — Proc. 2-nd Tihany Symp. Radiat. Chem. Budapest, 1967, p. 391.
23. Burr J. G., Scarboroygh J. M., Strong J. D. et al. — Nucl. Sci. Energ., 1961, vol. 11, p. 218.
24. Kiss I., Roder M. — Magy. Kém. Foly, 1968, vol. 74, p. 336.
25. Wuschke D., Tomlinson M. — Nucl. Sci., Eng., 1968, vol. 31, p. 521.
26. Киш И., Коша-Шомодьи И., Кулеш И. и др. — Атомная энергия, 1966, т. 20, с. 35.
27. Вольф-Эпштейн А. Б., Караваев Г. Н., Кричко А. Н. и др.— В кн.: Исследования по применению органических теплоносителей-замедлителей в энергетических реакторах. М., 1964, с. 47.
28. Bartoničer B., Janovsky I., Bernař — Inter. J. Radiat. Phys., Chem., 1975, vol. 7, p. 431.
29. Романцев М. Ф. Химическая защита органических систем от ионизирующего излучения. М., 1978, с. 144.
30. Hall K. L., Elder F. A. — J. Chem. Phys., 1959, vol. 32, p. 1420.
31. Вуколович М. П., Бабиков Ю. М., Рассказов Д. С. Теплофизические свойства органических теплоносителей. М., 1970.
32. Романцев М. Ф., Мучинский Д. Я., Ливертовская Т. Я. и др. — Атомная энергия, 1974, т. 39, с. 211.
33. Болт Б., Кэролл Дж. Действие радиации на органические материалы / Под ред. В. Л. Карпова. (Пер. с англ.). М., 1965.

Глава 14

ЗАЩИТА УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ С ПОМОЩЬЮ АКЦЕПТОРОВ (АНТИРАДОВ)

Экспериментальные данные о влиянии излучения, температуры, кислорода, химической природы масла и других факторов на физико-химические свойства базовых (основных) и товарных масел, смазок и различных нефтепродуктов собраны в обзорах Барнета [1], Заславского [2], Своллоу [3], Болта [4], Кэррола [5], Романцева [6]. Изменение вязкости, окислительных и коррозийных свойств, образование шлама, выделение газообразных продуктов, появление окраски и т. д. служат показателями разложения масел при облучении [7]. В основе наблюдаемых изменений лежат инициированные излучением процессы деструкции, полимеризации, окисления, дегидрирования, изомеризации и др.

В работах [1—7] установлено, что химический состав является одним из важнейших факторов, влияющих на радиационную стойкость масел. Масла на основе силиконов и фосфатов характеризуются наименьшей радиационной стойкостью, тогда как на основе полифенилов стабильны при очень высоких дозах облучения: $\simeq 10^7$—10^8 Гр. Масла на минеральной основе занимают промежуточное положение; для них значительные изменения физико-химических свойств наблюдаются в большинстве случаев при дозах $\sim 10^6$ Гр. Количество газообразных продуктов составляет ~ 20 см^3 на 1 кг масла при дозе 10^4 Гр (с содержанием водорода в среднем 90% об.) и растет почти пропорционально увеличению дозы. Выше дозы 10^6 Гр скорость выделения газообразных продуктов постепенно снижается до момента образования из масла твердого полимера.

Присадки специального назначения (антиокислительные, антикоррозийные и др.), обычно содержащиеся в товарных маслах, могут быть весьма чувствительным компонентом к действию излучения и влиять на глубину и направленность радиационных превращений в масле, понижая или повышая его радиационную стойкость. Сами присадки быстро разрушаются и перестают выполнять свои непосредственные функции. Полимерные (загущающие) добавки почти полностью разрушаются при дозах $(2—3) \cdot 10^6$ Гр.

Присутствие ароматических углеводородов оказывает влияние на радиационную стойкость минеральных масел. Характер этого влияния, как следует из рис. 14.1, выражается в непропорциональной зависимости изменения исследуемого показателя (свойства) масла от содержания ароматических углеводородов в образце. Так, увеличение вязкости минеральных масел происходит с различной скоростью в зависимости от концентрации ароматических углеводородов: при высоком содержании (выше 40%) влияние ароматических соединений проявляется слабее, чем при низких. Защитные свойства ароматических соединений связаны с высокой скоростью передачи поглощенной энергии (по механизму переноса заряда и переноса энергии возбуждения) от алифатических углеводородов к ароматическим и последующей безызлучательной и (или) излучательной деградацией энергии возбуждения ароматическими углеводородами.

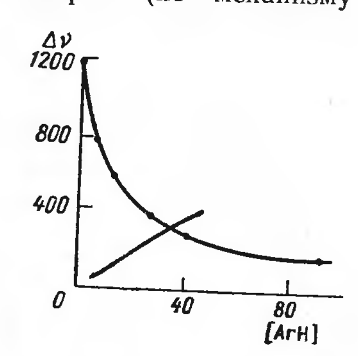


Рис. 14.1. Влияние содержаиия ароматических углеводородов (ArH, % мас.) иа увеличение вязкости (Δν, отн. %) минеральных масел при 37,7°C и дозе 8 МГр [6].

Повышенной радиационной стойкостью характеризуются не только смеси алифатических углеводородов с ароматическими, но также соединения класса алкилароматических углеводородов. Однако использование смесей и специально синтезированных алкилароматических соединений в качестве радиационно-стойких масел в ряде случаев нежелательно, поскольку высокое содержание ароматических углеводородов обычно ухудшает некоторые эксплуатационные свойства масел: температурную зависимость вязкости, летучесть, смазочные свойства и др. Для повышения радиационной стойкости минеральных и синтетических масел получил распространение метод химической защиты, который состоит в использовании специальных добавок — антирадов, ингибирующих радиационные разрушения [6, 8]. Концентрации добавок составляют 0,1—5% мас. и практически не изменяют исходных свойств масел. В работах Барри [9] установлено, что при облучении парафиновых масел антирадиационное действие проявляют производные сульфидов и дисульфидов, имеющие общую формулу

$$(R_1)_2 > N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-(S)_n-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-N < (R_2)_2,$$

где R_1 и R_2 — алкильные радикалы, а $n=1$ или 2. Болт и Кэррол [4] исследовали влияние диалкилселенидов на радиационную стойкость различных типов масел. В табл. 14.1 приведены некоторые данные об изменении свойств нафтенового масла при воздействии излучения. Видно, что в присутствии дидодецилселенида происходит незначительное возрастание вязкости, а также снижение количества выделяющихся газообразных продуктов.

В качестве стабилизирующих добавок для смазочных масел Вильсон [10] предложил металлсодержащие соединения: стеара-

ты алюминия и висмута, нафтенат ртути, олеат гадолиния и др. Ряд гетероорганических соединений (фураны, пирролы, оксазолы и др.) был использован для повышения радиационной стойкости высоковязкого белого минерального масла при концентрации добавок 0,1—0,5% мас. [11].

В работах [4, 5, 12] исследовано влияние большого числа соединений на радиационную стойкость базовых масел на основе не только минеральных, но и синтетических углеводородных масел. Авторы оценивали радиационную стойкость системы по условному показателю A_{10}, величину которого вычислили из отношения

$$A_{10} = \frac{\lg \nu_{10} - \lg 10}{D^{3/2}},$$

где ν_{10} — вязкость облученного образца, измеренная при температуре, при которой вязкость необлученного образца была равна 10 сСт; D — доза облучения (Мрад).

Таблица 14.1

Влияние дидодецилселенида на изменение свойств нафтенового масла при облучении в атмосфере гелия. Доза 5·10⁵ Гр, t=204° С [4]

Свойства	Без добавки	В присутствии добавки (2% мас.)
Возрастание вязкости, %		
при 99° С	229	78
при 37,8° С	440	128
Выделение газообразных продуктов, см³ газа/г масла	32	23

В таблице 14.2 приведены значения A_{10} для ряда изученных масел на основе сложных эфиров, алкилбензолов, полимера окиси пропилена. Исходя из величины A_{10}, можно считать, что часть добавок (дидодецилселенид, иодбензол) по характеру влияния на изменение вязкости является эффективными антирадами, тогда как фенолы и ароматические амины не оказывают стабилизирующего действия. Однако следует отметить, что использование отдельных соединений (например, соединений иода) в качестве защитных добавок может вызывать нежелательные явления при облучении масел: образование нерастворимых осадков, понижение эффективности действия других функциональных присадок, содержащихся в масле. В качестве защитных добавок к минеральным маслам (и маслам на основе синтетических жидкостей) испытывались соединения ряда конденсированных ароматических углеводородов: нафталин, фенантрен, метилнафталин, третбутилнафталин. Было найдено, что в присутствии этих соединений вязкость масел изменяется в меньшей степени (по сравнению с маслом без добавки) при облучении до тех же доз [4]. Следует также отметить, что присутствующие в промышленных маслах присадки могут значительно изменять направленность и глубину радиационных превращений. Так, в работе [13] показано, что введение антиокислительной присадки дифениламина отрицательно сказывается на некоторых характеристиках дистиллятного нафтенопарафинового масла РМ. При испытании на радиационную стойкость этого масла наиболее чувствительный показатель радиационного раз-

Таблица 14.2

Влияние добавок на радиационную стойкость масел. Доза (1,44—1,8)·10¹⁸ нейтронов/см², t=20—80° С [4, 6]

Базовое (основное) масло	Добавка, % мас.	Показатель A_{10}
Ди-2-этилгексилсебацинат	0	затвердело
	дидодецилселенид 2	0,90
	6	0,57
	10	0,44
	2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол 2	затвердело
	иодбензол 5	0,29
	бромбензол 5	0,62
	дихлордифенил 5	1,10
Алкилбензол-350	0	0,34
	дидодецилселенид 2	0,15
	2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол 2	0,34
	дибутилдитиокарбамат 1	0,28
Октадецилбензол	0	0,59
	иодбензол 2	0,27
Полимер окиси пропилена	0	0,16
	дидодецилселенид 2	0,08
	иодбензол 2	0,11
	дибутилдитиокарбамат 1	0,11
	N,N-дифенил-*n*-фенилендиамин 2	0,36

Таблица 14.3

Влияние дифениламина на свойства масла РМ

Показатель	Масло без дифениламина. Доза · 10⁴ Гр.				Масло с 0,5% дифениламина. Доза · 10⁴ Гр				
	0	10	26	100	0	10	20	40	91
Облучение на воздухе									
Вязкость при 50°С, сСт	3,86	3,94	4,01	4,33	3,76	3,94	3,98	4,05	4,20
Кислотное число, мг КОН/г	0,03	0,03	0,04	0,08	0,01	0,04	0,11	0,20	0,34
Облучение в отсутствие воздуха									
Вязкость при 50°С, сСт	3,86	3,90	3,98	4,23	3,76	3,78	3,84	4,03	4,20
Количество газа, см³/мл	0	0,15	0,83	3,0	0	0,62	1,48	2,41	5,80

рушения — это накопление газообразных продуктов, состоящих в основном из водорода и легких углеводородов. В присутствии дифениламина газообразование при радиолизе ускоряется почти вдвое (табл. 14.3). Результаты других работ также показали, что добавки типа аминов, являясь донорами протонов, увеличивают выходы газа, и в частности выход водорода. В изменении других характеристик масла как в присутствии, так и в отсутствие дифениламина принципиальных различий не наблюдали.

Воздействие ионизирующих излучений на органические жидкие топлива приводит к изменению их вязкости, летучести, образованию осадков и газообразных продуктов, накоплению тяжелых продуктов радиационного окисления. Для повышения радиационной стойкости углеводородных топлив использовали бензол, нафталин, гидрохинолин и др. Обнаружено, что добавки оказывают защитное действие на топливо, разрушаясь в результате взаимодействия с его основой. Наблюдаемые при этом закономерности сходны с закономерностями для модельных углеводородных систем.

Развитие теоретических представлений о первичных процессах, происходящих в веществах при воздействии ионизирующего излучения, установление связи этих процессов с процессами распада молекул среды открывают возможность разработки научных основ защиты органических материалов от радиационных разрушений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barnett R. S. — NLGI spokesman, J. Nat. Lubr. Grease Inst., 1961, vol. 25, p. 92.
2. Заславский Ю. С. Радиационная стойкость смазочных материалов. М., 1961. 160 с.
3. Своллоу А. Радиационная химия органических соединений / Под ред. В. Л. Карпова. (Пер. с англ. И. В. Верещинского, В. А. Кронгауза, В. Д. Орехова). М., 1963, 408 с.
4. Болт Р., Керрол Дж. Действие радиации на органические материалы / Под ред. В. Л. Карпова. (Пер. с англ. Е. А. Борисова, Э. Э. Финкеля). М., 1965, 500 с.
5. Carrol J. G., Calish S. R. — Lubr. Eng., 1957, vol. 13, p. 388.
6. Романцев М. Ф. Химическая защита органических систем от ионизирующего излучения. М., 1978, 144 с.
7. Radenbuch H., Prokop W. R. — Mineraloiltechkin, 1974, vol. 19, p. 2.
8. Valverde M. A. — Téchnika industrial, 1976, vol. 25, p. 55.
9. Пат. США № 3249542, 1966.
10. Пат. США № 3028334, 1964.
11. Пат. США № 3094488, 1963.
12. Hollinghurst R. — J. Inst. Petroleum, 1966, т. 502, с. 9.
13. Мелехонова И. И., Романцев М. Ф., Сараева В. В. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия, 1975, № 6, с. 17.

ОГЛАВЛЕНИЕ